



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAIARA OLIVEIRA PASSOS

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA NAS  
CONSTANTES DE VELOCIDADE DA REAÇÃO DE  
ABSTRAÇÃO  $\text{H}_3\text{COCO}^{\sim}\text{H} + \text{O} (^3\text{P})$

Salvador

2019

MAIARA OLIVEIRA PASSOS

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA NAS  
CONSTANTES DE VELOCIDADE DA REAÇÃO DE  
ABSTRAÇÃO  $\text{H}_3\text{COCO}^{\sim}\text{H} + \text{O} (^3\text{P})$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química. Orientador:

Prof. Dr. Tiago Vinícius Alves

Salvador

2019

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

Oliveira Passos, Maiara

Efeito da Substituição Isotópica nas Constantes de  
Velocidade da Reação de Abstração de Hidrogênio  $\text{H}_3\text{COCOH}$   
+ O ( $^3\text{P}$ ) / Maiara Oliveira Passos. -- Salvador, 2019.  
73 f. : il

Orientador: Tiago Vinícius Alves.

Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade  
Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2019.

1. Química Quântica. 2. Cinética Química. 3. Reações  
de Combustão. 4. Substituição Isotópica. 5. Coupled-  
Cluster. I. Vinícius Alves, Tiago. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

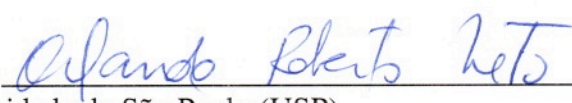
MAIARA OLIVEIRA PASSOS

“EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA NAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DA REAÇÃO DE ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO  $\text{H}_3\text{COCOH} + \text{O}$ ”

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

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

Prof. Dr. Marcos Malta dos Santos   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Orlando Roberto Neto   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Instituto de Estudos Avançados - IEAv

Salvador, 04 de julho de 2019.

A

Vera e Solange, minhas tias, por todo o apoio.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo apoio, suporte, incentivo e conselhos.

A Nathália por toda paciência (e falta), compreensão, apoio, incentivo e companheirismo.

Ao meu orientador o Prof. Dr. Tiago Vinícius Alves, pela orientação e conhecimento transmitido.

Aos meus irmãos Yuri, Felipe e Diogo, pelo apoio, incentivo e puxões de orelha.

Aos meus colegas de laboratório Igor, Ives e Adalberto, pelas conversas e por toda ajuda.

Aos meus amigos, dados pela graduação, Camila, Melo, Franciele, Giuliana e Luiza, por ouvirem minhas reclamações, pelo apoio, pelo incentivo e pela amizade.

Aos demais amigos não citados, por tudo que vocês já me proporcionaram, meus sinceros agradecimentos.

Aos Professores e Funcionários do Instituto de Química da UFBA, por contribuírem direta ou indiretamente na minha formação.

Ao CNPq e a CAPES, pela bolsa de Mestrado e o apoio aos projetos de infraestrutura do grupo.

*Faça.*

*Ou não faça.*

*Não existe a tentativa.*

**Mestre Yoda**

PASSOS, M.O., **Efeito da Substituição Isotópica nas Constantes de Velocidade da Reação de Abstração de Hidrogênio  $\text{H}_3\text{COCO} + \text{O} (^3\text{P})$** . 2019. 73p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## RESUMO

Neste estudo, parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos para os pontos estacionários gerados pela reação de abstração  $\text{O} (^3\text{P}) + \text{X}_3\text{COCO} \rightarrow \text{X}_3\text{COCO} + \text{OX}$  (R1 e R3) e  $\text{X}_2\text{COCO} + \text{OX}$  (R2 e R4), em que  $\text{X} = \text{H}$  ou  $\text{D}$ , foram obtidos no nível de teoria DFT/BB1K/maug-cc-pVTZ. Neste nível de cálculo, a altura das barreiras clássicas ( $V^\ddagger$ ) encontradas para as reações, (R1) e (R2), foram 10,45 e 12,05 kcal/mol, respectivamente. No aspecto da cinética e da dinâmica química, as constantes de velocidade térmica foram determinadas através da aproximação VTST/MT, numa ampla faixa de temperaturas ( $T = 250 - 2000 \text{ K}$ ), utilizando os resultados do nível BB1K/maug-cc-pVTZ. A temperaturas mais baixas, os efeitos de tunelamento quântico afetam consideravelmente os valores de  $k(T)$ . A 250 K, por exemplo, a constante CVT/SCT de velocidade total ( $3,27 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) é 4.144 vezes maior que a constante CVT ( $7,89 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Para as reações deuteradas, a constante total CVT/SCT ( $5,22 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) é 1.717 vezes maior que a constante CVT ( $3,04 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Os efeitos isotópicos cinéticos TST e CVT/SCT, obtidos, a esta temperatura, foram  $\text{KIE}_{\text{TST}}^{\text{R1/R3}} = 12,38$  e  $\text{KIE}_{\text{CVT/SCT}}^{\text{R1/R3}} = 6,26$ ,  $\text{KIE}_{\text{TST}}^{\text{R2/R4}} = 15,23$  e  $\text{KIE}_{\text{CVT/SCT}}^{\text{R2/R4}} = 4,94$ .

**Palavras-chave:** Química Quântica, Cinética Química, Reações de Combustão, Substituição Isotópica, *Coupled-Cluster*, DFT.



PASSOS, M.O., **Effect of Isotopic Substitution on the Thermal Rate Constants for the Hydrogen Abstraction Reaction  $\text{H}_3\text{COCO} + \text{O} (^3\text{P})$** . 2019. 73p. Masters Dissertation - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## ABSTRACT

In this study, the energetic, structural, and spectroscopic parameters of the stationary points generated by the abstraction reaction  $\text{O} (^3\text{P}) + \text{X}_3\text{COCO} \rightarrow \text{X}_3\text{COCO} + \text{OX}$  (R1 and R3) and  $\text{X}_2\text{COCO} + \text{OX}$  (R2 and R4), in which  $\text{X} = \text{H}$  or  $\text{D}$ , were obtained at DFT/BB1K/maug-cc-pVTZ, level of theory. At this level, the height of the classical barriers,  $V^\ddagger$ , for (R1) and (R2), were 10,45 and 12,05 kcal/mol, respectively. In the aspect of chemical kinetics and dynamics, the thermal rate constants were determined using the CVT/SCT approach, in a wide temperature range ( $T = 250 - 2000$  K). At lower temperatures, the quantum tunneling plays an important role in the  $k(T)$ . At 250 K, for example, the CVT/SCT thermal rate constant ( $3,27 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) is 4.144 times greater than the CVT counterpart ( $7,89 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). For the reactions with deuterium, the total constant CVT/SCT ( $5,22 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) is 1.717 times greater than the CVT counterpart ( $3,04 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). The kinetic isotopic effect at this temperature, were  $\text{KIE}_{\text{TST}}^{\text{R1/R3}} = 12,38$  e  $\text{KIE}_{\text{CVT/SCT}}^{\text{R1/R3}} = 6,26$ ;  $\text{KIE}_{\text{TST}}^{\text{R2/R4}} = 15,23$  e  $\text{KIE}_{\text{CVT/SCT}}^{\text{R2/R4}} = 4,94$ .

**Key-words:** Quantum Chemistry, Chemical Kinetics, Combustion Reactions, Isotopic Substitution, Coupled-Cluster, DFT.

# Lista de Abreviaturas

**CBS** *Complete Basis set* - Conjunto de Base Completa

**cc** Consistente na Correlação

**CC** *Coupled-Cluster*

**CCD** Coupled-cluster com Excitações Duplas

**CCSD** Coupled-cluster com Excitações Simples e Duplas

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

**CGTO** *Contracted Gaussian-Type Orbitals* - Gaussianas Contraídas

**CVT** *Canonical Variational Theory* - Teoria Variacional Canônica

**DFT** *Density functional theory* - Teoria do Funcional da Densidade

**DME** Dimetil éter

**DMM** Dimetoximetano

**EPZ** Energia do Ponto Zero

**GGA** *Generalized Gradient Approximation* - Aproximação do Gradiente Generalizado

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

**HF** Hartree-Fock

**KIE** *Kinetic Isotopic Effect*

**KS-SCF** *Kohn Sham - Self Consistent Field* - Kohn Sham Autoconsistente

**IEA** *International Energy Agency* - Agência Internacional de Energia

**LDA** *Local Density Approximation* - Aproximação da Densidade Local

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

**MAE** *Mean Absolut Error* - Erro Médio Absoluto

**MEP** *Minimum Energy Path* - Caminho de Energia Mínima

**MM** Formiato de metila ou metanoato de metila

**ONU** Organização das Nações Unidas

**PGTO** *Primitive Gaussian-Type Orbitals* - Gaussianas Primitivas

**RHF** *restricted Hartree-Fock*- Hartree-Fock Restrito

**ROHF** *restricted open-shell Hartree-Fock* - Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta

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

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

**STO** *Slater-type Orbitals* - Orbitais Tipo Slater

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

**UHF** *unrestricted Hartree-Fock* - Hartree-Fock não Restrito

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

# Lista de Tabelas

2.1	Composição das bases de Pople em termos de funções primitivas e contraídas.	31
2.2	Composição em termos de funções de base primitivas e contraídas para os conjuntos de bases consistentes na correlação . . . . .	32
2.3	Funções difusas adicionais nas bases consistentes na correlação. . . . .	32
4.1	Parâmetros energéticos para as reações de abstração $O(^3P) + H_3COC(=O)H$ e erro absoluto médio (MAE). Todos os valores em kcal/mol. . . . .	48
4.2	Frequências vibracionais harmônicas (em $cm^{-1}$ ) para o metanoato de metila e produtos das reações de abstração de hidrogênio (R1) e (R2) calculadas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	51
4.3	Frequências vibracionais harmônicas (em $cm^{-1}$ ) para os estados de transição para as reações de abstração do hidrogênio do MM obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	53
4.4	Frequências vibracionais harmônicas (em $cm^{-1}$ ) para o reagente e os produtos das duas possíveis reações de abstração de deutério do MM calculadas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	54
4.5	Comparação entre as frequências vibracionais harmônicas (em $cm^{-1}$ ) para os estados de transição das duas possíveis reações de abstração do deutério do MM calculadas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	55
4.6	Constante de velocidade térmica obtidas por diferentes aproximações cinéticas para a reação de abstração de hidrogênio (R1) ( $cm^3.mol\acute{e}cula^{-1}.s^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	58

4.7	Constante de velocidade térmica obtidas para diferentes aproximações cinéticas para a reação de abstração de hidrogênio (R2) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	59
4.8	Constante de velocidade térmica global obtidas para diferentes aproximações cinéticas da reação ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	60
4.9	Constante de velocidade térmica obtida por diferentes aproximações cinéticas para a reação de abstração de deutério (R3) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	62
4.10	Constante de velocidade térmica obtida por diferentes aproximações para a reação de abstração de deutério (R4) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	63
4.11	Constante de velocidade térmica para a reação de abstração de deutério global obtida por diferentes aproximações cinéticas ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	64
4.12	Efeito isotópico cinético para as reações (R1)/(R3), obtidos no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	65
4.13	Efeito isotópico cinético para as reações (R2)/(R4) obtidos no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	66
4.14	Efeito isotópico cinético global obtido no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	67

# Lista de Figuras

2.1	Perfil de coordenada de reação. . . . .	42
2.2	Esquema de trajetórias mostrando diferentes caminhos de cruzamentos do estado de transição indicado pela linha vertical sólida. A linha tracejada indica um estado de transição alternativo. . . . .	43
4.1	Comparação entre as energias das reações e altura de barreiras clássicas para as reações de abstração de hidrogênio por oxigênio atômico do MM. .	49
4.2	(a) Altura da barreira clássica ( $V^\ddagger$ ) e (b) incluindo a EZP para as reações (R1) e (R2) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. . . . .	50
4.3	Geometrias de equilíbrio para os pontos estacionários das reações (R1) e (R2) obtidas no nível BB1K/maug-cc-pVTZ, neste estudo, e os valores obtidos anteriormente na literatura (a) DFT-M06-2X/aug-cc-pVTZ <sup>a</sup> (b) DFT-B3LYP/cc-pVTZ <sup>b</sup> (c) UMP2/6-311++G(2d,2p) <sup>c</sup> (d) experimental <sup>d</sup> . . . . .	52
4.4	(a) Altura da barreira clássica ( $V^\ddagger$ ) e (b) incluindo a EZP para as reações (R3) e (R4) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ em função da coordenada de reação $s$ . . . . .	56
4.5	Curvas de potencial $V_{MEP}$ (a) reação (R1) e (b) reação (R2) obtidas ao nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ em função da coordenada da reação $s$ . . . . .	57
4.6	Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade global para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. <sup>a</sup> Ref. [1], <sup>b</sup> Ref. [2], <sup>c</sup> Ref. [3], <sup>d</sup> Ref. [4]. . . . .	61
4.7	Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade direta obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ para a reação global. . . . .	64

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>21</b>
2.1	Métodos de estrutura eletrônica . . . . .	21
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	22
2.1.2	Método de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	24
2.1.3	Bases Atômicas . . . . .	28
2.1.4	Método <i>Coupled-Cluster</i> . . . . .	33
2.1.5	Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	35
2.2	Métodos de Cinética e Dinâmica Química . . . . .	40
2.2.1	Teoria do Estado de Transição . . . . .	40
2.2.2	Teoria do Estado de Transição Variacional . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Métodos Computacionais</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>47</b>
4.1	Resultados de Estrutura Eletrônica . . . . .	47
4.1.1	<i>Benchmark</i> . . . . .	47
4.1.2	A Reação $O(^3P) + \text{Metanoato de Metila}$ . . . . .	49
4.1.3	A Reação $O(^3P) + \text{CD}_3\text{OC}(=\text{O})\text{D}$ . . . . .	54
4.2	Cinética e Dinâmica Química . . . . .	56
4.2.1	A Reação $O(^3P) + \text{Metanoato de Metila}$ . . . . .	56
4.2.2	A Reação $O(^3P) + \text{CD}_3\text{OC}(=\text{O})\text{D}$ . . . . .	61
4.2.3	Efeito isotópico cinético . . . . .	65

<b>Conclusão</b>	<b>68</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>69</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Projeções populacionais estimam um crescimento acelerado e contínuo nas próximas décadas. De acordo com a Organizações das Nações Unidas (ONU) [5], espera-se que até 2050, a população mundial atinja aproximadamente 9,7 bilhões de pessoas e, que cerca de 68% da população, esteja em áreas urbanas. No Brasil, a estimativa é que o crescimento populacional atinja seu valor máximo em 2040 [6]. A expansão populacional e a concentração nas cidades, devem elevar ainda mais a demanda energética, especialmente associada aos transportes de massa.

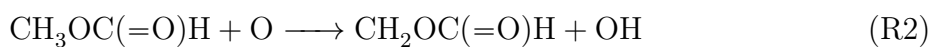
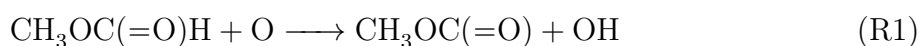
Nas últimas décadas a principal fonte de energia para meios de transporte, principalmente os terrestres, era proveniente dos combustíveis fósseis. O diesel, um dos combustíveis mais utilizados neste tipo de transporte, é uma importante fonte de partículas de diferentes magnitudes de tamanho (grossas, finas e ultrafinas), contendo uma alta variedade de espécies orgânicas e inorgânicas, tais como: óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e enxofre ( $\text{SO}_x$ ), alcoóis, aldeídos, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e material particulado [7].

Uma fonte alternativa para a diminuição da emissão de poluentes em veículos movidos à diesel é a utilização de biocombustíveis. O biodiesel, amplamente utilizado no Brasil, constitui-se de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa (18-22 átomos de carbono). A substituição do diesel convencional pelo biodiesel gera, em média, uma redução na emissão de monóxido de carbono (CO) de 60 % e, uma diminuição considerável na emissão de material particulado. Entretanto, o uso deste combustível

ainda apresenta uma alta emissão de óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) [7].

Dentro dessa perspectiva, tem-se aumentado o número de estudos envolvendo possíveis substitutos do biodiesel, capazes de reduzir ainda mais a emissão de  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , bem como de materiais particulados na atmosfera [1, 2, 8], ou que auxiliem na compreensão detalhada do seu mecanismo de combustão. Dentro deste contexto, duas espécies veem sendo propostas para a substituição total, ou para compor uma mistura com o diesel atualmente utilizado: o Éter Dimetílico (*Dimethyl ether* - DME) e o Dimetóxi Metano (*Dimethoxy Methane* - DMM) [2]. Dentre as espécies formadas ao longo da oxidação do DME e DMM, o metanoato de metila (MM) surge como o intermediário em maior concentração [2]. Por ser o menor éster metílico, se comparado aos constituintes do biodiesel, o MM pode ser usado para entender o efeito do grupo funcional éster no processo de combustão do biodiesel [1, 4].

De acordo com Dooley *et. al* [2], a reação de abstração de hidrogênio é tida como a mais importante durante a oxidação do MM, chegando a corresponder cerca de 55,5 % do seu consumo ao longo da sua oxidação [1]. Considerando a estrutura molecular do MM, existem duas posições diferentes em que a abstração do hidrogênio pode ocorrer de acordo com as reações (R1) e (R2) [1, 2, 9]:



Uma série de investigações teóricas e experimentais dos mecanismos de oxidação do metanoato de metila foram realizadas até o presente. Em um estudo experimental, realizado por Mori [3], o valor da constante absoluta de abstração do hidrogênio por um átomo de oxigênio foi determinado através de técnicas espectroscópicas e, a 298 K, foi obtido um valor de  $k = (5,6 \pm 1,1) \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Mais recentemente, Dooley *et. al* [2] investigaram o comportamento oxidativo do MM, considerando modelos cinéticos para a reação de abstração de hidrogênio, bem como para a sua possível decomposição. Neste estudo, os autores utilizaram uma combinação de métodos experimentais, tais como um

tubo de choque a baixas e altas pressões e, um reator de pressão variável. Neste estudo os autores concluíram que, as reações de abstração de hidrogênio correspondem a grande parte do consumo inicial do combustível pela chama. Além disso, forneceram os parâmetros de Arrhenius do submecanismo de consumo do MM a altas temperaturas (900-1500 K).

Guiados pela investigação experimental de Dooley *et. al* [2], uma série de estudos teóricos para as reações de abstração de hidrogênio do MM foram realizados. Good e Francisco [9], utilizando a teoria do estado de transição convencional (TST), combinado com cálculos de estrutura eletrônica no nível MP2/6+311++G(2d,2p)//QCISD(T)/6-311++G(d,p), determinaram as constantes de velocidade para as reações de abstração de hidrogênio do MM com os radicais de hidrogênio (H) e metila (CH<sub>3</sub>), numa ampla faixa de temperatura (298-2500 K). Tan *et. al* [1], utilizando o nível B3LYP/cc-pVTZ determinou as geometrias de equilíbrio e frequências harmônicas dos mínimos e estados de transição para as reações de abstração do hidrogênio do MM pelos radicais de hidrogênio (H), oxigênio (O), metila, hidroxil (OH) e hidroperoxi (OOH). Neste estudo, cálculos do tipo *single-point*, utilizando métodos altamente correlacionados, tais como MRACPF e MRSDCI, foram realizados para a obtenção de parâmetros energéticos mais acurados. As energias resultantes foram extrapoladas para o limite de base completa, CBS (*Complete Basis Set*), em um esquema de dois pontos empregando o conjunto de bases cc-pVDZ e cc-pVTZ, respectivamente. As constantes de velocidade foram determinadas pela TST convencional e a correção da anarmonicidade torcional realizada através de modelos unidimensionais. As correções de tunelamento foram incluídas com a aproximação antissimétrica de Eckart. Os valores obtidos para as constantes de velocidade neste trabalho diferem substancialmente dos estimados experimentalmente por Dooley *et. al* [2].

Em um estudo teórico recente, Carvalho e Roberto-Neto [4], investigaram os efeitos do tunelamento multidimensional na reação de abstração de hidrogênio por um átomo de oxigênio em seu estado fundamental (<sup>3</sup>P). Os autores utilizaram o método DFT/M06-2X/aug-cc-pVDZ para determinar as geometrias de equilíbrio e as frequências vibracio-

nais harmônicas das espécies envolvidas na reação. As constantes foram determinadas de acordo com a teoria do estado de transição variacional com correções interpoladas (*Variational Transition State Theory With Interpolated Single-Point Energy Corrections* - VTST-IOC), com energias corrigidas pelo nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>D-T</sub>, numa faixa de temperaturas de 250-2000 K. Os valores obtidos para as constantes de velocidade deste trabalho estão em excelente concordância com a obtida experimentalmente, a baixas temperaturas [3].

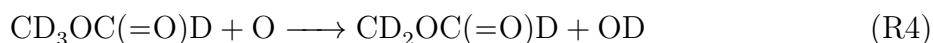
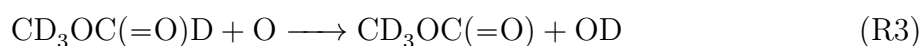
Recentemente, o nosso grupo de pesquisa, investigou a contribuição do tunelamento em reações de abstração de hidrogênio do MM por um átomo de deutério (D), com o objetivo de compreender os mecanismos de combustão e decomposição do MM [10]. Neste trabalho, utilizou-se a aproximação DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ para as otimizações de geometria e cálculo das frequências vibracionais harmônicas para todos os confômeros dos reagentes, estados de transição e produtos. As constantes de velocidade térmica foram determinadas aplicando a teoria do estado de transição multi-caminhos (MP-VTST). Os resultados encontrados neste estudo estão em excelente concordância com os valores obtidos experimentalmente por Dooley *et. al* [2].

O efeito isotópico cinético (*Kinetic Isotopic Effect - KIE*), é de fundamental importância para a compreensão dos efeitos não dinâmicos do tunelamento quântico de uma reação. Devido a dependência da energia vibracional com a massa, a substituição isotópica resulta em uma diferença nas barreiras de ativação e, portanto, diferentes constantes de velocidade térmica [11]. O KIE é apenas obtido quando uma ligação, contendo o átomo de hidrogênio ou deutério, é quebrada ou formada na etapa que controla a velocidade da reação. As ligações contendo deutério, quando comparadas as ligações correspondentes com o hidrogênio, apresentam uma baixa reatividade que pode ser associada a três fatores: a diferença de energia livre, o efeito da diferença da massa na velocidade de passagem pela barreira de energia potencial e, a possibilidade de penetração não clássica na barreira energética.

O fator preponderante do efeito isotópico é a diferença entre as energias do ponto zero das ligações X-H e X-D (X= C,O,N). Como o deutério apresenta maior massa com-

parativamente ao hidrogênio, a massa reduzida da ligação é consideravelmente afetada pela troca. Deste modo, a frequência de estiramento da ligação X-D é inferior a X-H e, portanto, a molécula X-D apresentará uma menor energia do ponto zero, conferindo-lhe uma maior estabilidade. Dessa forma, a quebra de uma ligação X-D requer maior energia de ativação que a quebra de uma ligação X-H fazendo com que a velocidade da reação contendo deutério seja sempre inferior a velocidade da reação do seu análogo com hidrogênio. A interpretação do efeito isotópico cinético é usualmente realizado em termos da teoria do estado de transição convencional, com a presença do tunelamento para explicar grandes valores de KIE [12–14].

Deste modo, dentro da perspectiva da compreensão dos mecanismos de combustão e decomposição do metanoato de metila, essa dissertação de mestrado tem como principal objetivo o estudo dos efeitos do tunelamento nas reações de abstração de hidrogênio, por um átomo de oxigênio em seu estado fundamental ( $^3P$ ), do MM isotopicamente substituído, de acordo com as reações (R3) e (R4):



Esta dissertação está organizada da seguinte forma: o Capítulo 2 contém uma descrição resumida das metodologias essenciais para os cálculos de estrutura eletrônica, bem como para as abordagens de cinética e dinâmica utilizadas neste estudo. O Capítulo 3 traz os detalhes computacionais utilizados neste trabalho e, o Capítulo 4, apresenta e discute os resultados para os cálculos de estrutura eletrônica para os reagentes, estados de transição e produtos, bem como os resultados da cinética e dinâmica química para as reações propostas neste estudo. Por fim, a seção de Conclusão sintetiza os principais resultados deste amplo estudo teórico.

# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão destacados os principais conceitos referentes aos modelos teóricos utilizados no tratamento do problema proposto nesta dissertação de mestrado. Primeiramente, serão apresentados os métodos da química quântica computacional, usados para abordar o problema proposto. Em seguida, será apresentado o formalismo das diferentes abordagens de cinética e dinâmica química, adotados no tratamento e interpretação das constantes de velocidade térmica.

### 2.1 Métodos de estrutura eletrônica

A mecânica quântica teve o seu surgimento em 1900 quando Max Planck introduz a hipótese da quantização da energia para explicar a radiação do corpo negro, entretanto, a verdadeira quebra de paradigma ocorreu em 1926, com a apresentação da equação de onda pelo, físico austríaco Erwin Schrödinger [15]. A resolução da equação de Schrödinger independente do tempo fornece soluções, conhecidas como funções de onda, capazes de dar uma descrição completa de qualquer sistema atômico/molecular. A função de onda do estado estacionário (*stationary-state wave function*), ou independente do tempo, pode ser obtida através da resolução da seguinte equação:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Psi$  a função de onda,  $E$  a energia total do sistema [16].

Muito embora a mecânica quântica tenha sido amplamente desenvolvida ao longo dos anos, a equação de Schrödinger apresenta apenas solução exata para sistemas atômicos ou moleculares de apenas um elétron. Para sistemas mais complexos, o desenvolvimento de métodos aproximados que forneçam soluções para a equação proposta por Schrödinger, tornou-se o maior desafio para os químicos quânticos. Alguns desses métodos modernos e aproximações serão discutidos sucintamente neste capítulo.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Considerando um sistema molecular hipotético constituído por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, é possível escrever o operador Hamiltoniano, desconsiderando quaisquer efeitos relativísticos, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

em que  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ ,  $Z_A$  o número atômico do núcleo  $A$ ,  $|\vec{R}_B - \vec{R}_A|$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ ,  $|\vec{r}_i - \vec{R}_A|$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  é a distância entre o elétron  $i$  e o elétron  $j$  e os operadores Laplacianos  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  correspondem à diferenciação das coordenadas dos  $N$ -elétrons e  $M$ -núcleos, respectivamente [17].

Assumindo que o primeiro e o segundo termo da Eq.(2.2) representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, que o terceiro termo representa a atração Colômbica existente entre o núcleo e o  $i$ -ésimo elétron, e que os dois últimos termos são as forças repulsivas entre os elétrons e os núcleos, respectivamente, é possível fatorar os

operadores pertencentes ao Hamiltoniano nos seguintes termos:

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.7)$$

De forma simplificada é possível dizer que o Hamiltoniano total do sistema equivale a:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.8)$$

Devido à grande diferença de massa entre prótons e elétrons, é possível assumir que o movimento dos núcleos é mais lento, comparativamente ao dos elétrons. Dessa forma, podemos considerar que os elétrons movem-se num campo gerado pelos núcleos fixos. Matematicamente pode-se efetuar uma separação de variáveis considerando a função de onda total como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{eletrônica}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{nuclear}(\vec{R}) \quad (2.9)$$

Deste modo, a equação de Schrödinger correspondente para o sistema eletrônico assume a forma:

$$\hat{H}_{eletrônico}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{eletrônico}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{eletrônico} \psi_{eletrônico}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

O operador Hamiltoniano que representa essa aproximação é denominado de Hamil-



toniano eletrônico, escrito na forma:

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} \quad (2.11)$$

A resolução da equação de Schrödinger contendo o Hamiltoniano eletrônico dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas e apresenta uma dependência paramétrica com as coordenadas nucleares, ou seja, para diferentes arranjos nucleares haverá uma função diferente para as coordenadas eletrônicas. Dessa forma, a energia total de um sistema que mantém o seu núcleo fixado deve incluir a constante de repulsão nuclear. Sendo assim, a Eq.(2.11) pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.12)$$

Solucionando o problema eletrônico de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer é possível a obtenção da superfície de energia potencial (SEP) permitindo a visualização do movimento nuclear através da superfície. Tornando possível a descrição das vibrações, das rotações e das translações de uma molécula [17].

### 2.1.2 Método de Hartree-Fock-Roothaan

O método de Hartree-Fock (HF) possui um papel importante em grande parte da elucidação pertencente a química quântica moderna, sendo capaz de fornecer uma boa aproximação para um problema de muitos elétrons. Além disso, o método de Hartree-Fock é tido como ponto de partida para outros métodos da Química Quântica Computacional, capazes de fornecer resultados mais acurados [18]. A primeira aproximação do método é considerar a função de onda como sendo um determinante de Slater, atendendo-se os princípios de anti-simetria de uma onda eletrônica. Desta forma, a função de onda para

um sistema de  $N$ -elétrons pode ser escrita como [17, 18]:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

em que  $\chi$ 's são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron.

Existem três formalismos distintos para a aproximação HF. A primeira delas apresenta soluções para sistemas de camada aberta, sem restrições aos orbitais moleculares, conhecida como Hartree-Fock não Restrito (*unrestricted Hartree-Fock* - UHF). A segunda fornece soluções para sistemas com números pares de elétrons e estado eletrônico de camada fechada, sendo denominada de Hartree-Fock Restrito (*restricted Hartree-Fock* - RHF). E, por fim, a terceira das formas, fornece soluções para sistemas de camada aberta descritos por funções de onda restrita denominado de Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta (*restricted open-shell Hartree-Fock* - ROHF). Por simplificação, será considerado nesta seção apenas o formalismo para os sistemas de camada fechada, ou seja, o método RHF, em que cada elétron está associado a um spin  $\alpha$  ou  $\beta$  [18].

Deste modo, o melhor conjunto de spin orbitais que pode ser adotado na intenção de minimizar a energia eletrônica, conforme o princípio variacional, pode ser descrito como [19]:

$$E = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \quad (2.14)$$

considerando  $\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle$  e,  $h$  é o operador dos elétrons dado por:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.15)$$

Os termos  $\langle ab | ab \rangle$  e  $\langle ab | ba \rangle$  correspondendo as integrais de Coulomb e de Troca, respectivamente:

$$\langle ab | ab \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle \quad (2.16)$$

$$\langle ab|ba\rangle = \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1)\chi_a(2)\rangle \quad (2.17)$$

O melhor conjunto de orbitais é obtido através da minimização da energia, mantendo-se o vínculo da ortonormalidade dos orbitais. Essa minimização ocorre através do uso da técnica de multiplicadores de Lagrange, simplificando o problema da solução de uma equação  $N$ -elétron em um problema de solução de  $N$  equações de um elétron, conhecidas como equações de Hartree-Fok:

$$f(i)\chi_a(i) = \varepsilon_a\chi_a(i) \quad (2.18)$$

em que  $f(i)$  é o operador de Fock, e escrito como:

$$f(i) = h(i) + \sum_{b \neq a} [2\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \quad (2.19)$$

Os termos  $\hat{J}_b$  e  $\hat{K}_b$  são conhecidos como os operadores de Coulomb e Troca, para sistemas de camada fechada, definidos por:

$$\hat{J}_b(1)\varphi_a(1) = \langle \varphi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b(2)\rangle \varphi_a(1) \quad (2.20)$$

$$\hat{K}_b(1)\varphi_a(1) = \langle \varphi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(2)\rangle \varphi_b(1) \quad (2.21)$$

em que os spin-orbitais são escritos como  $\chi_1 = \varphi_1\alpha$ ,  $\chi_2 = \varphi_1\beta$ ,  $\chi_3 = \varphi_2\alpha$ , e assim por diante.

É importante ressaltar que, pelas equações de HF, os operadores de Fock dependem da própria solução da equação, além de existir uma equação para cada orbital molecular que depende dos outros orbitais moleculares embutidos. Deste modo, esta equação de pseudo-autovalores deve ser resolvida iterativamente [18].

Uma formulação matricial, proposta por Slater, e formalizada por Roothaan e Hall, consiste na expansão dos spin-orbitais moleculares em termos de funções-base conhecidas,

$[g_v(\mathbf{r})]$ . Deste modo, pode-se escrever os orbitais moleculares como [18]:

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

em que  $k$  é o número de funções do conjunto e  $C_{vp}$  são os coeficientes a serem determinados.

A substituição da expansão na equação de Hartree-Fock permite escreve-la na forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.23)$$

em que  $\epsilon$  é uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais,  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{S}$  é a matriz recobrimento e  $\mathbf{C}$  é a matriz dos coeficientes  $C_{vp}$ . A equação na forma matricial é comumente conhecida como a equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall.

Apesar dos avanços ocorridos na Química Quântica, o método de HF apresenta limitações. A principal delas é a suposição de que a função de onda, que descreve o sistema molecular, ser representada por apenas um único determinante de Slater. Considerando que cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado de potencial autoconsistente, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, a simplificação do método HF faz com que os detalhes entre as interações instantâneas entre cada par de elétron não seja tratada adequadamente. A diferença entre a energia obtida exatamente através da equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall e o valor que seria obtido pela resolução exata da equação de Schrödinger não relativística, é definida como a energia de correlação eletrônica, e pode ser determinada por [17, 18]:

$$E_{\text{correlação}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.24)$$

Os métodos pós-Hartree-Fock têm como objetivo recuperar a energia de correlação e conseqüentemente, uma descrição mais acurada de problemas físicos e químicos. Nas próximas seções faremos uma discussão sucinta de algumas dessas aproximações utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica nesta dissertação.

### 2.1.3 Bases Atômicas

Em cálculos de estrutura eletrônica dois tipos distintos de funções de base são comumente utilizados: Orbitais do Tipo Slater (*Slater Type Orbitals* - STO) e Orbitais do Tipo Gaussiana (*Gaussian Type Orbitals* - GTO) [17, 20].

Os orbitais do tipo Slater são definidos pela Eq. (2.25):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.25)$$

em que  $N$  é a constante de normalização e  $Y_{l,m}$  são os harmônicos esféricos.

Em uma STO a dependência exponencial entre a distância do núcleo e dos elétrons espelha-se nos exatos orbitais para o átomo de hidrogênio e garante a rápida convergência com o crescimento do número de funções, porém o seu uso em cálculos que considerem integrais envolvendo três ou quatro centros não podem ser realizadas analiticamente. Deste modo, costuma-se utilizar STO's apenas em sistemas atômicos ou diatômicos onde um alto grau de acurácia é requerido [20].

Já as bases do tipo GTO são representadas, em coordenadas esféricas polares, de acordo com:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.26)$$

A maior diferença entre as funções STO's e GTO's, ocorre em valores de  $r \rightarrow 0$ , bem como para valores de  $r$  elevados. Com  $r \rightarrow 0$ , a função de Slater apresenta derivada diferente de zero, enquanto que, a função Gaussiana apresenta derivada igual a zero. Neste ponto, para valores de  $r$  grandes, a função Gaussiana ( $e^{-\zeta r^2}$ ) decai distante do núcleo muito mais rápido que a função de Slater ( $e^{-\zeta r}$ ). Dessa forma, a dependência  $r^2$  na exponencial faz com que as GTO's sejam inferiores relativamente às bases STO's, e que haja uma maior necessidade de funções GTO's para se alcançar o nível de acurácia obtido pelos STO's. Entretanto, apesar do aumento no número de funções, a utilização de GTO's é compensada pela obtenção de integrais mais fáceis de serem resolvidas [17].

A base mínima representa o menor conjunto possível, apresentando uma única função para cada orbital atômico. Neste caso, considerando o segundo período da tabela periódica

dica, seriam necessárias duas funções do tipo  $s$  ( $1s$  e  $2s$ ) e um conjunto de funções do tipo  $p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ). É possível a existência de funções que apresentem duas, três, quatro ou mais vezes os números de funções de base mínima. Essas funções são conhecidas como de qualidade dupla-zeta (DZ), para o dobro de funções de base mínima, tripla-zeta (TZ), para o triplo, quádrupla-zeta (QZ), para o quádruplo e assim por diante. A ocorrência de uma variação desses tipos de base são as que multiplicam apenas os orbitais de valência produzindo uma divisão da valência na base. Essas bases são conhecidas como valência dupla-zeta (VDZ), valência tripla-zeta (VTZ) e assim por diante [17, 20].

Como os elétrons do caroço geralmente não participam das ligações químicas, é possível estabelecer combinações lineares fixas para as funções de onda correspondentes à esses elétrons, reduzindo o número de funções que serão utilizadas no procedimento variacional. A redução de funções é conhecida como contração do conjunto de bases e consiste na transformação de um conjunto completo de funções Gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals* - PGTO's) em funções menores, através de combinações lineares. A função resultante deste processo são funções Gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-Type Orbitals* - CGTO's), representadas por [20]:

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}) \quad (2.27)$$

A especificação do conjunto de bases em termos das funções primitivas ou contraídas é realizada pela notação

$$(10s4p1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p] \quad (2.28)$$

em que o conjunto de base em parêntesis corresponde ao número de funções primitivas dos átomos mais pesados, dos elementos do primeiro período e as funções primitivas do hidrogênio, enquanto que, a base entre colchetes corresponde às funções contraídas.

Existem duas maneiras diferentes de transformar PGTO's em CGTO's: contração segmentada e geral. A contração segmentada é o particionamento de PGTO's em funções menores transformadas em CGTO's com coeficientes adequados, como no exemplo acima,

em que um conjunto de base 10s foi contraído em 3s tornando as seis funções mais internas em uma CGTO's, as próximas três, na segunda CGTO's e, a função PGTO restante como a terceira GTO. Na contração geral todas as funções primitivas de um átomo participam de todas as funções contraídas com diferentes coeficientes de contração [20].

O método denominado STO-LG, é o mais conhecido dentre as bases mínimas, e utiliza a contração de L-Gaussianas primitivas para cada função de base, onde os coeficientes de contração e, os expoentes, são escolhidos de forma que se obtenha uma boa aproximação das funções de Slater. O procedimento geral de uma STO-LG utiliza contrações de até  $L = 6$ , porém, quanto maior a quantidade de contrações maior é o seu tempo de resolução. Tendo em vista isso, determinou-se empiricamente que a contração de até  $L = 3$  eram suficientes para reproduzir todas as características de valência de um cálculo utilizando bases de Slater. Dessa forma, STO-3G se torna, de fato, a base mínima padrão apresentando notação geral equivalente a:  $(6s3p/3s) \rightarrow [2s1p/1s]$  [17].

## Bases de Pople

Desenvolvidas por John Pople e colaboradores, as bases do tipo  $k-nlmG$  apresentam divisão de valência. A letra  $k$  representa quantas PGTO's serão usadas para representar os orbitais de caroço e  $nlm$  indicam quantas funções de orbitais de valência serão divididos e, quantas PGTOs irão representá-los. A presença de dois valores ( $nl$ ) indica uma dupla divisão na valência e a presença de três valores ( $nlm$ ) indica uma tripla divisão na valência [20].

Todos os valores contidos antes do G indicam funções do tipo  $s$  e  $p$ , enquanto que as funções de polarização são colocadas após o G e, representam a adição de funções do tipo  $d$  aos átomos mais pesados (\*) e, do tipo  $p$  no hidrogênio (\*\*). A adição de funções de polarização aos átomos tem uma maior importância que a adição à átomos de hidrogênio [17].

Funções difusas, do tipo  $s$  e  $p$ , também podem ser adicionadas antes do G. São denotadas por + ou ++ indicando a adição de funções difusas  $s$  e  $p$  nos átomos mais pesados (+) e a adição de funções difusas  $s$  ao hidrogênio (++) [20].

A composição resumida dos conjuntos de base de Pople em termos de funções primitivas e contraídas está contida na Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Composição das bases de Pople em termos de funções primitivas e contraídas.

Bases	Hidrogênio		1°Período		2°Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G(d,p)	2s1p	4s	3s2p1d	10s4p	4s3p1d	16s10p
6-311G(2df,2pd)	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2d1f <sup>a</sup>	13s9p <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Conjunto de base de McLean-Chandler [21]

### Bases Consistentes na Correlação

As bases atômicas, desenvolvidas recentemente, utilizam o método geral de contração e apresentam resultados mais acurados para as funções de onda. Dentro dessa nova perspectiva, Dunning e colaboradores [22] propuseram o uso de um conjunto menor de funções primitivas denominado de bases consistentes na correlação (*correlation consistent* - cc). Estes conjuntos de base são projetados para contribuir com quantidades similares de energia de correlação no mesmo estágio, independente do tipo da função. Dessa forma, o conjunto de base consistente na correlação recupera a energia de correlação dos elétrons de valência.

Diversos tipos de conjuntos de base consistentes na correlação estão disponíveis e variam de acordo com o número final de funções contraídas. Tais conjuntos são conhecidos pelos acrônimos cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z e cc-pV6Z, conhecidos como conjunto de bases polarizadas consistentes na correlação de Valência Dupla, Tripla, Quadrupla, Quintupla e Sêxtupla Zeta. A composição em termos das funções primitivas e contraídas estão listadas na Tabela 2.2 [20]:



Tabela 2.2: Composição em termos de funções de base primitivas e contraídas para os conjuntos de bases consistentes na correlação

Bases	Hidrogênio		1ºPeríodo		2ºPeríodo	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p	4s3p2d	12s8p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p	5s4p3d1f	15s9p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p	6s5p4d2f1g	16s11p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p	7s6p5d3f2g1h	20s12p
cc-pV6Z	6s5p4d3f2g1h	10s	7s6p5d4f3g2h1i	16s10p	8s7p6d4f3g2h1i	21s14p

É possível notar que, a medida em que se desce nas linhas da tabela, a qualidade da base é aumentada através do acréscimo de funções polarizadas de ordem superior. Além disso, a energia otimizada por um conjunto de base consistente na correlação pode ser aumentada com o auxílio de funções difusas indicadas pelo uso do prefixo aug- no acrônimo. O aumento consiste em adicionar uma função extra com um expoente pequeno para cada momento angular, como pode ser observado na Tabela 2.3 a seguir [20]:

Tabela 2.3: Funções difusas adicionais nas bases consistentes na correlação.

Base	Hidrogênio	1ºPeríodo	2ºPeríodo
aug-cc-pVDZ	1s1p	1s1p1d	1s1p1d
aug-cc-pVTZ	1s1p1d	1s1p1d1f	1s1p1d1f
aug-cc-pVQZ	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g
aug-cc-pV5Z	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h
aug-cc-pV6Z	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h1i	1s1p1d1f1g1h1i

## Métodos de Extrapolação CBS

A dificuldade de se trabalhar com conjuntos de bases grandes, próximo ao limite de bases completas (*Complete Basis Set - CBS*), vêm sendo contornada através de diversas abordagens teóricas, que exigem apenas cálculos com bases menores [23].

Uma função mista exponencial gaussiana, de três parâmetros, proposta por Peterson

[24], parte da obtenção de parâmetros energéticos extrapolados, através da equação:

$$E(n) = E_{CBS} + Be^{-(n-1)} + Ce^{-(n-1)^2} \quad (2.29)$$

com  $n = m, m + 1, m + 2$  em que  $m = 2, 3, 4, \dots$

#### 2.1.4 Método *Coupled-Cluster*

A aproximação *Coupled Cluster* (CC) é um método perturbativo monoconfiguracional, capaz de fornecer a energia de correlação eletrônica de forma eficiente e acurada. A ideia principal do método CC é a inclusão de todas as correções de um dado tipo de ordem infinita, através da divisão de um sistema com muitos elétrons em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. As interações são realizadas inicialmente entre os elétrons de um mesmo *cluster* e, posteriormente, entre elétrons de diferentes aglomerados [19,20]. A função de onda de CC pode ser escrita como:

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (2.30)$$

em que  $\Phi_0$  é a função de onda Hartree-Fock e  $T$  é o operador de *cluster* definido por:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_p \quad (2.31)$$

$$T_1 = \sum_{a,r} t_a^r r^+ a \quad (2.32)$$

$$T_2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} r^+ s^+ ab \quad (2.33)$$

em que  $a, b, \dots$  representam os orbitais ocupados no determinante HF,  $r, s, \dots$  representam os orbitais virtuais. Os coeficientes  $t$  são as amplitudes de *cluster* e  $T_1$  e  $T_2$  são os operadores que geram as configurações unicamente e duplamente substituída, respectivamente.

As amplitudes de *cluster*  $t$ , devem assumir valores de forma que a função de onda  $\Phi$

seja uma solução da equação de Schrödinger. Assim, a equação (2.30) torna-se:

$$He^T \Phi_0 = Ee^T \Phi_0 \quad (2.34)$$

Multiplicando-se a equação (2.34) à esquerda por  $e^{-T}$  tem-se:

$$e^{-T} He^T \Phi_0 = E\Phi_0 \quad (2.35)$$

que após a integração sobre as coordenadas de todos os elétrons permite-nos escrever:

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | e^{T^\dagger} He^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{T^\dagger} e^T | \Phi_0 \rangle} \quad (2.36)$$

Muito embora a expansão do numerador e do denominador da equação (2.36), de acordo com a equação (2.31), resulta em uma série infinita, tornando a aproximação CC variacional não operacional. Uma solução para este problema é o truncamento da série de  $T$  em algum  $T_p$ , em que  $p$  tenha um valor pequeno.

Com o truncamento do operador  $T$ , alguns termos de amplitude se tornarão zero e, as amplitudes derivadas das equações não serão mais exatas. A acurácia da aproximação irá depender de quantos termos serão incluídos em  $T$ . O menor nível de aproximação é  $T = T_2$  referente ao *Coupled Cluster Doubles* (CCD). Um modelo mais exigente e completo que o CCD é o modelo *Coupled Cluster* com simples e duplas adicionadas (CCSD), em que o operador  $T = T_1 + T_2$ . O próximo o modelo, é o *Coupled Cluster* com simples, duplas e triplas adicionadas (CCSDT),  $T = T_1 + T_2 + T_3$ , que apresenta um maior esforço computacional sendo utilizado apenas em sistemas pequenos, tornando o método CCSD o mais aplicado.

No modelo CCSD a função de onda é escrita como:

$$\Phi_{CCSD} = e^{T_1 + T_2} \Phi_0 \quad (2.37)$$

em que

$$e^{T_1+T_2} = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \left(\frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4\right) + \dots \quad (2.38)$$

Um aspecto importante a se observar no método CC, é que as excitações de maior ordem que o truncamento do operador  $T$  entram na equação de amplitude e influenciam diretamente a energia CCSD. Já a contribuição das triplas, pode ser avaliado pela teoria da perturbação e adicionada aos resultados CCSD. O método mais comumente utilizado é o *Coupled Cluster* com excitações simples e duplas seguido de um tratamento perturbativo das triplas conectadas [CCSD(T)], em que a contribuição das triplas é calculada através de um tratamento perturbativo, mas com o uso das amplitudes CCSD para correções na função de onda e a adição do termo que surge da quinta ordem da teoria da perturbação que, descreve o acoplamento entre as simples e triplas.

Uma forma de avaliar se a função de onda CC monoconfiguracional descreve adequadamente um sistema é o diagnóstico  $\tau_1$ , que é definido como a norma de vetores de amplitude,  $t_1$ , dividido pela raiz quadrada do número de elétrons internos,  $N$ :

$$\tau_1 = \frac{1}{\sqrt{N}}|t_1| \quad (2.39)$$

Se,  $\tau_1 < 0.02$ , para mínimos, e  $\tau_1 < 0.04$ , para estados de transição, o método CCSD(T) a função de onda não apresenta caráter multiconfiguracional. Entretanto, para valores maiores uma aproximação multiconfiguracional deve ser utilizada.

### 2.1.5 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory -DFT*) tem se mostrado um importante método para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, nas últimas décadas. A DFT surge como uma alternativa para os métodos de primeiros princípios (*ab initio*) no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares, especialmente os sistemas de tamanho de moderado a grande, que podem ser estudados com uma precisão química aceitável a um custo computacional que, algumas

vezes, corresponde a uma fração dos métodos *ab initio* [25, 26].

Diferentemente dos outros métodos citados, o DFT busca determinar a estrutura eletrônica através da a densidade eletrônica  $\rho(r)$ . Os modelos mais antigos desenvolvidos por Thomas-Fermi em 1927, Dirac em 1930 e Slater em 1937 e 1951, focavam na tentativa de expressar todos os componentes da energia como um funcional da densidade eletrônica. Entretanto, os resultados obtidos por esses métodos eram inferiores comparativamente aos métodos baseados na função de onda. Os conceitos modernos dessa teoria foram inicialmente introduzido, para estados não degenerados, por Hohenberg e Kohn, em 1964, em um trabalho sobre gás de elétrons não-homogêneos. Neste estudo, considerava-se como desconhecido o funcional da energia cinética com magnitude igual a energia total, o que fazia com que, menores imprecisões causassem grandes erros. Posteriormente, Kohn e Sham (KS), em 1965, propuseram que a energia cinética do elétron deveria ser calculada a partir de um conjunto auxiliar de orbitais usados para representar a densidade eletrônica, dessa forma, apenas o funcional de troca-correlação seria desconhecido, fazendo com que os resultados fossem pouco sensíveis à imprecisões.

O principal ponto da teoria de Kohn e Sham é que, o cálculo da energia cinética, deve ser realizado sobre a suposição de que os elétrons não interagem entre si e possuam a mesma densidade eletrônica de um sistema de elétrons que interagentes, de acordo com o funcional:

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \Psi_i^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_i^{KS} \rangle \quad (2.40)$$

em que  $T_S$  denota que a energia cinética é calculada por um determinante de Slater. Dessa forma, a energia cinética remanescente da diferença entre a energia total e a energia calculada ( $T[\rho] - T_S[\rho]$ ) é absorvida no termo de correlação e troca ( $E_{XC}$ ).

Comparado com a aproximação da mecânica ondulatoria, o funcional de energia pode ser dividido em três partes: a energia cinética  $T_S[\rho]$ , a atração entre núcleo e elétrons  $E_{ne}[\rho]$  e a repulsão elétron-elétron ( $E_{ee}[\rho]$ ) que, quando comparada a equação de Hatree-fock, pode ser dividida em operador de Coulomb ( $J[\rho]$ ) e Troca ( $K[\rho]$ ). Dessa forma, Kohn e Sham definiram uma nova função universal  $G[\rho]$ , explicitando a repulsão elétron-elétron

de Coulomb:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.41)$$

em que

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.42)$$

É possível utilizar um sistema de referência de elétrons, que não interagem com um Hamiltoniano, que tenha um potencial local efetivo  $v_{ef}(r)$ , de acordo com:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r), \quad (2.43)$$

que, não contenha nenhuma interação elétron-elétron. A obtenção do potencial efetivo é realizada através da minimização da equação (2.44), com a restrição de ortonormalidade entre as funções de um elétron, logo:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (2.44)$$

em que

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.45)$$

A obtenção da função de onda,  $\Psi^{KS}$ , é realizada utilizando-se a mesma aproximação empregada no método Hartree-Fock. Dessa forma, os orbitais propostos por Kohn e Sham,  $\psi_i^{KS}$ , são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right) \psi_i^{KS} = \epsilon_i \psi_i^{KS} \quad (2.46)$$

A conexão entre o sistema hipotético e o sistema real pode ser realizado através da escolha do potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual a densidade eletrônica fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o(r) \quad (2.47)$$

Como o potencial efetivo,  $v_{ef}(r)$ , depende da densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , as equações de Kohn-Sham são resolvidas através de um procedimento autoconsistente. Dessa forma, as equações (2.44), (2.45), (2.46) e (2.47) representam o esquema Kohn-Sham autoconsistente (*Kohn Sham - Self Consistent Field - KS-SCF*).

As diferenças dentre os vários métodos DFT encontram-se na escolha do funcional utilizado para a energia de troca-correlação. Os funcionais são, normalmente, julgados pelo seu grau de precisão não havendo um funcional XC universal para o cálculo DFT. Dessa forma, os funcionais XC a serem utilizados devem levar em consideração as propriedades de interesse do sistema.

Ao longo tempo algumas aproximações surgiram afim de melhorar a precisão do método DFT. A primeira delas foi a Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation - LDA*), que é uma representação simplificada da energia de troca-correlação, em que a densidade local é tratada como um gás de elétrons uniforme. Na LDA, o funcional de troca-correlação,  $E_{XC}$ , pode ser dividido em dois termos, relativamente às densidades de energia de correlação,  $\varepsilon$ :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_x(\rho)dr + \int \rho(r)\varepsilon_c(\rho)dr \quad (2.48)$$

em que o termo  $\varepsilon_c = 0$  e  $\varepsilon_x$  é denominado funcional de troca de Dirac e tem forma:

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x\rho^{\frac{1}{3}} \quad (2.49)$$

A energia de troca, de acordo com a fórmula de Dirac, é dado por:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \quad (2.50)$$

em que,

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.51)$$

O potencial  $v_{xc}^{LDA}$  é dado por:

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.52)$$

Em sistemas que não se comportam como gás uniforme, as densidades  $\alpha$  e  $\beta$  não são iguais, fazendo com que seja necessário a substituição da aproximação LDA pela Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin-Density Approximation* - LSDA), que fornece a soma das densidades individuais:

$$E_x^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int (\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.53)$$

Para sistemas de camada fechada, o valor de LSDA é igual a LDA. Em sistemas moleculares, a aproximação LSDA subestima a energia de troca, introduzindo erros a energia de correlação. Dessa forma, um passo natural é o desenvolvimento de melhorias da aproximação LSDA. Inicialmente, as correções do gradiente da densidade eletrônica,  $(\nabla\rho(r))$ , foram incluídas no funcional  $E_{XC}$  sem o aumento da precisão nos cálculos de sistemas reais. Ao passo do desenvolvimento da técnica, para além da correção do gradiente de primeira ordem, o gradiente de densidade reduzido adimensional passou a ser definido por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)} \quad (2.54)$$

em que,

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \quad (2.55)$$

com o parâmetro  $s$  indicando a não-homogeneidade local da densidade.

A essa nova aproximação da-se o nome de Aproximação Generalizada de Gradiente (*Generalized Gradient Approximation* - GGA), em que a primeira derivada da densidade é adicionada como variável. O funcional de troca que representa a forma geral da aproximação GGA é dado por:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) F(s) dr \quad (2.56)$$



A extensão lógica para esta aproximação é permitir que os funcionais de troca e correlação dependam de derivadas de densidade eletrônica de maior ordem, e que levem em consideração a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem entre si. A esses funcionais dar-se o nome de meta-GGA.

Por fim, os métodos híbridos HF/DFT, conectam adiabaticamente um sistema de  $N$  elétrons que interagem ( $\lambda = 1$ ) a um sistema de  $N$  elétrons que não interage ( $\lambda = 0$ ), de forma que a densidade eletrônica permaneça igual à densidade exata em qualquer valor intermediário de  $\lambda$  [25]. Dessa forma é possível escrever  $E_{XC}[\rho]$  como uma função média do buraco de troca-correlação  $\bar{\rho}_{XC}(r, r')$ :

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r - r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{XC}(r, r') dr dr' \quad (2.57)$$

em que o buraco de troca-correlação obedece a regra da soma:

$$\int \bar{\rho}_{XC}(r, r') dr' = -1 \quad (2.58)$$

O método híbrido HF/DFT foi proposto com a finalidade de incorporar a não-localidade do método DFT através da inclusão do termo de troca exato do método HF no funcional GGA, melhorando a capacidade do método DFT.

## 2.2 Métodos de Cinética e Dinâmica Química

### 2.2.1 Teoria do Estado de Transição

Desenvolvida independentemente por Eyring [27] e Evans e Polanyi [28], em meados dos anos 30, a Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory - TST*) vêm sendo aplicada em uma variedade de processos químicos nos últimos anos. Essencialmente, a teoria assume que ao longo do processo da reação há a formação de um complexo ativado, denominado de estado de transição, que divide a hipersuperfície de energia potencial, separando-a em duas regiões distintas, reagentes e produtos [29, 30].

Para a formulação da TST, assume-se inicialmente as seguintes aproximações:

- O movimento eletrônico pode ser separado do movimento nuclear de maneira equivalente a aproximação de Born-Oppenheimer;
- As moléculas do reagente estão distribuídas de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann;
- Sistemas moleculares que já cruzaram o estado de transição em direção aos produtos não podem retornar a região dos reagentes;
- No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser separado dos demais movimentos e tratado classicamente como uma translação;
- Na ausência de um equilíbrio entre reagentes e produtos, os estados de transição que se tornam produtos são distribuídos de acordo com as leis de Maxwell-Boltzmann;
- A reação ocorre dentro de um universo clássico, portanto, os efeitos de tunelamento não são considerados nos cálculos da barreira de potencial. Esses efeitos são incluídos posteriormente.

Na formulação da TST, define-se uma pequena região no topo da barreira de energia potencial denominada de superfície divisora (gargalo dinâmico) ortogonal ao caminho de reação. De acordo com a ilustração da Figura 2.1 todos os sistemas contidos na região  $d$  são definidos como estado de transição.

A constante de velocidade para a TST, a uma temperatura  $T$ , é definida por:

$$k(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (2.59)$$

em que  $K^\ddagger$  é a constante do pré-equilíbrio entre reagentes e estado de transição.

Considerando um sistema em equilíbrio, existem dois tipos de estados de transição: o estado de transição correspondente ao sentido direto da reação ( $N_d^\ddagger$ ) e o estado de transição correspondente ao sentido inverso da reação ( $N_i^\ddagger$ ). No equilíbrio, as constantes de velocidade direta e inversa devem ser iguais, conseqüentemente, as concentrações dos

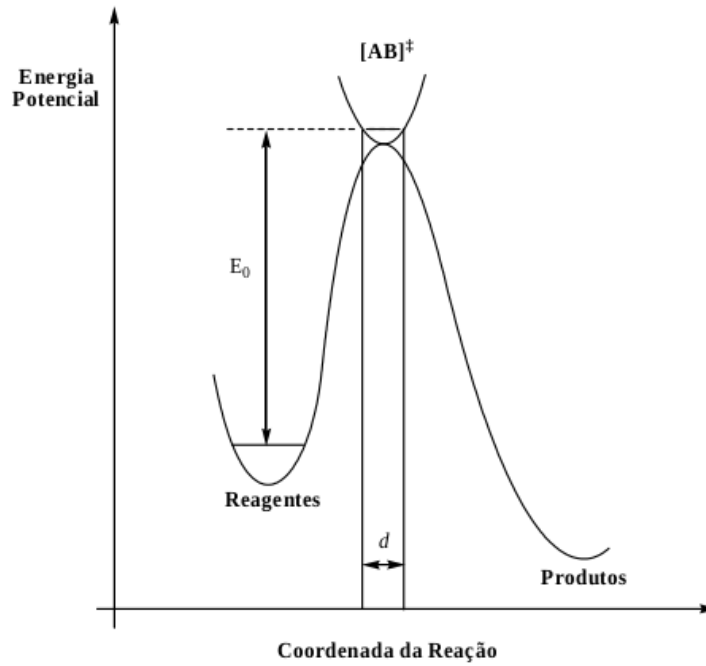


Figura 2.1: Perfil de coordenada de reação.

estados de transição também são equivalentes, ou seja:

$$N_d^\ddagger + N_i^\ddagger = N^\ddagger = K^\ddagger[A][B] \quad (2.60)$$

Como o estado de transição está em equilíbrio com os reagentes, de acordo com a equação (2.60), é possível obter  $N^\ddagger$  do equilíbrio estatístico mecânico:

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A][B]} \quad (2.61)$$

em que  $K^\ddagger$  pode ser expressa em termos das funções de partição:

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A][B]} = \sigma \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} \quad (2.62)$$

com  $k_B$  correspondendo a constante de Boltzman,  $Q_{tot}^\ddagger$  a função de partição clássica por unidade de volume para o estado de transição,  $\sigma$  é a função de partição de simetria da molécula dado pelo número de arranjos equivalentes que podem ser gerados com a rotação da molécula,  $Q_A$  e  $Q_B$  as funções de partição para os reagentes por unidade de volume e  $E_0$  a energia do menor nível entre o estado de transição relativo ao menor nível

dos reagentes. Dessa forma, substituindo (2.62) na equação (2.59) temos a equação de velocidade absoluta para a TST:

$$k(T) = k_{abs}(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} \tag{2.63}$$

A TST necessita apenas de regiões pequenas da superfície de energia potencial (SEP) em torno dos reagentes e do ponto de sela. Especificamente, necessita-se apenas da obtenção das propriedades como energia, geometria, frequência e etc, dos reagentes e do estado de transição para se certificar que o caminho de reação está realmente correto [30].

### 2.2.2 Teoria do Estado de Transição Variacional

A teoria do estado de transição convencional fornece a constante de velocidade absoluta. Devido aos recruzamentos, o valor da constante de velocidade obtida pela TST sempre será superior ao da constante de velocidade. O efeito dos recruzamentos na constante de velocidade é ilustrado pela Figura 2.2, em que o lado esquerdo e direito representam os reagentes e os produtos, respectivamente [30–32].

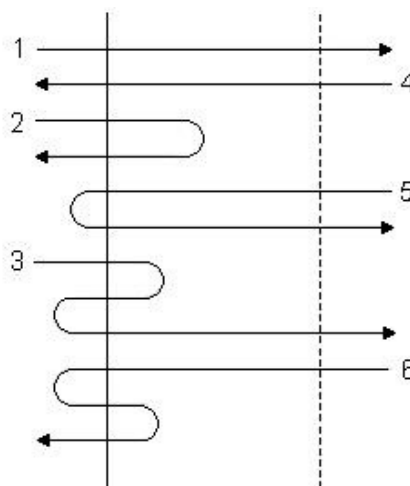


Figura 2.2: Esquema de trajetórias mostrando diferentes caminhos de cruzamentos do estado de transição indicado pela linha vertical sólida. A linha tracejada indica um estado de transição alternativo.

Na Figura 2.2, a linha sólida representa o ponto de sela e a linha tracejada um estado de transição alternativo. Pode-se observar seis cruzamentos no sentido dos reagentes para produtos, entretanto, somente duas contribuem para o fluxo reativo.

Apesar de ser impossível a eliminação completa dos recruzamentos, é possível que haja uma variação da posição do ponto de sela, de modo que os recruzamentos sejam minimizados. O método que realiza a variação de posição da superfície divisória é denominado de Teoria do Estado de Transição Variacional (*Variational Transition State Theory - VTST*). A VTST calcula a constante de velocidade térmica correspondente a cada posição do ponto de sela ao longo da coordenada de reação. A forma canônica desta teoria (*Canonical Variational Transition State Theory - CVT*) tem o seu valor mínimo encontrado ao longo do caminho da reação dado por:

$$\frac{dk(T)}{dq^\ddagger} = 0 \quad (2.64)$$

## Capítulo 3

# Métodos Computacionais

Numa primeira etapa, os cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais para todos os pontos estacionários gerados pelas reações (R1), (R2), (R3) e (R4) foram realizados utilizando o nível de teoria DFT/M06-2X [33], juntamente com um conjunto de bases do tipo maug-cc-pVTZ (*minimally augmented*), esse conjunto de base, modificado pelo grupo de pesquisa do Prof. Truhlar, apresenta o mesmo número e tipo de funções do conjunto de bases cc-pVnZ com os expoentes difusos do conjunto de bases aug-cc-pVnZ [34]. Utilizando as geometrias obtidas na etapa anterior, cálculos *single-point*, utilizando o método *Coupled Cluster* com excitações simples e duplas seguida de um tratamento perturbativo das triplas conectadas com a correlação explícita F12a, CCSD(T)-F12a, com os conjuntos de bases consistentes na correlação cc-pVnZ ( $n = D, T, Q$ ), foram realizados com o objetivo de obter um conjunto de energias acuradas. Posteriormente, uma extrapolação para o limite de base completa (CBS) foi realizada de acordo com o esquema a seguir [24]:

$$E(X) = E(CBS) + Be^{-(X-1)} + Ce^{-(X-1)^2} \quad (3.1)$$

Na segunda etapa, foram realizados cálculos *single-point*, utilizando as geometrias do nível DFT/M06-2X/maug-cc-pVTZ, com o objetivo de avaliar o desempenho dos funcionais BB1K [35], MPWB1K [36], M05-2X [37] e M06-2X [33] e dos conjuntos de base do tipo MG3S [38], aug-cc-pVQZ e maug-cc-pVnZ ( $n = T$  e  $Q$ ) [34], na descrição de

energias de reação e altura de barreiras, considerando os resultados CCSD(T)/CBS como referência.

Para o cálculo da dinâmica direta, o caminho de energia mínima (*Minimum Energy Path* - MEP) nas coordenadas isoinerciais, foi calculado utilizando a teoria do estado de transição (*Transition State Theory*) e a teoria do estado de transição variacional (*Variational Transition State Theory*), de um caminho, para um MEP de -0,35 a 0,35 Å, para as reações (R1), (R2) e (R4), e de -0,35 a 0,40 Å para a reação (R3). O tamanho do passo do cálculo foi de 0,005 Å, a Hessiana estimada a cada nove pontos, a simetria igual a 1 e a massa reduzida,  $\mu$ , foi assumida como sendo 1 u.m.a.. As contribuições de tunelamento quântico foram contabilizadas através do modelo de pequena curvatura (*Small Curvature Tunneling* - SCT) [30, 39].

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando os pacotes de programas GAUSSIAN 09 [40] e MOLPRO2010 [41]. As constantes de velocidade foram determinadas com o programa GAUSSRATE [42], uma interface entre os programas POLYRATE [43] e GAUSSIAN 09.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo, utilizando as abordagens discutidas no capítulo anterior, será realizada uma ampla discussão dos resultados obtidos para os sistemas químicos propostos para essa dissertação de mestrado. Para uma melhor compreensão, este o capítulo foi dividido em três partes. Na primeira e na segunda parte, utilizando a Teoria do Estado de Transição, juntamente com os diferentes modelos de inclusão do tunelamento, os resultados das reações de transferência de hidrogênio e deutério serão tratados detalhadamente, juntamente com a discussão dos resultados obtidos para estrutura e energética dos pontos estacionários gerados pelas reações propostas. Na terceira parte serão discutidos as diferenças nas constantes de velocidade das reações isotopicamente substituídas. Comparações com resultados experimentais, quando existentes, também serão realizadas.

### 4.1 Resultados de Estrutura Eletrônica

#### 4.1.1 *Benchmark*

Para a validação da metodologia a ser adotada na determinação das constantes de velocidades térmicas neste estudo, foram realizados cálculos com diferentes funcionais avaliados, através do erro médio absoluto (*Mean Absolut Error* - MAE), o melhor desempenho frente ao método CCSD(T). Deste modo, com as geometrias otimizadas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ, foram realizados cálculos *single-point* para os funcionais



BB1K [35], MPWB1K [36], M05-2X [37], M06-2x [33] com conjuntos de bases atômicas MG3S [38], aug-cc-pVQZ e maug-cc-pVnZ ( $n = T$  e  $Q$ ) [34]. A Tabela 4.1 lista os valores obtidos para a altura de barreira clássica, bem como os valores para o erro absoluto (MAE).

Tabela 4.1: Parâmetros energéticos para as reações de abstração  $O(^3P) + H_3COC(=O)H$  e erro absoluto médio (MAE). Todos os valores em kcal/mol.

Nível de Teoria	$\frac{R1}{V^\ddagger}$	$\frac{R2}{V^\ddagger}$	MAE
BB1K/MG3S	10,20	12,05	0,52
BB1K/maug-cc-pVTZ	10,36	12,18	0,38
BB1K/maug-cc-pVQZ	10,27	12,17	0,43
BB1K/aug-cc-pVQZ	10,21	12,10	0,49
MPWB1K/MG3S	10,10	11,76	0,72
MPWB1K/maug-cc-pVTZ	10,28	11,90	0,56
MPWB1K/maug-cc-pVQZ	10,19	11,89	0,61
M05-2X/MG3S	8,57	9,53	2,60
M05-2X/maug-cc-pVTZ	8,68	9,49	2,57
M06-2X/MG3S	8,11	9,50	2,84
M06-2X/maug-cc-pVTZ	8,26	9,53	2,76
CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12	11,30	12,71	
CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12	11,13	12,41	
CCSD(T)-F12a/cc-pVQZ-F12	11,07	12,32	
CCSD(T)-F12a/CBS <sub>D-Q</sub>	11,03	12,27	

Para a altura da barreira clássica ( $V^\ddagger$ ), todas as combinações funcional/base subestimam a descrição mais acurada deste trabalho, CCSD(T)/CBS<sub>D-Q</sub>, com base nos dados listados na Tabela 4.1, nota-se que o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ apresenta o menor valor de MAE (0,38 kcal/mol). Por outro lado, os funcionais híbridos M05-2X e M06-2X subestimaram consideravelmente os valores de altura de barreira, apresentando os maiores valores de MAE. Tendo em vista seu melhor desempenho frente à aproximação *Coupled Cluster*, o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ foi adotado para a caracterização estrutural e energética dos pontos estacionários gerados pelas reações propostas.

### 4.1.2 A Reação $O(^3P) + \text{Metanoato de Metila}$

Uma vez escolhido o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ, realizou-se novamente a otimização das geometrias dos pontos estacionários, ou seja, reagentes, produtos e estados de transição. As barreiras clássicas ( $V^\ddagger$ ) obtidas foram 10,45 kcal/mol, para a abstração no carbono da carbonila (R1) e 12,05 kcal/mol, para a abstração na metila (R2). Comparativamente, aos valores obtidos por Carvalho e Roberto-Neto [4], esses valores são subestimados em 1,15 e 0,25 kcal/mol, respectivamente. Em comparação com os valores obtidos por Tan *et. al* [1], nossos resultados subestimam em 0,15 kcal/mol, para a reação (R1), e superestimam em 1,65 kcal/mol, para a reação (R2). As energias da reação ( $\Delta E$ ) e as barreiras clássicas ( $V^\ddagger$ ) são mostradas na Figura 4.1.

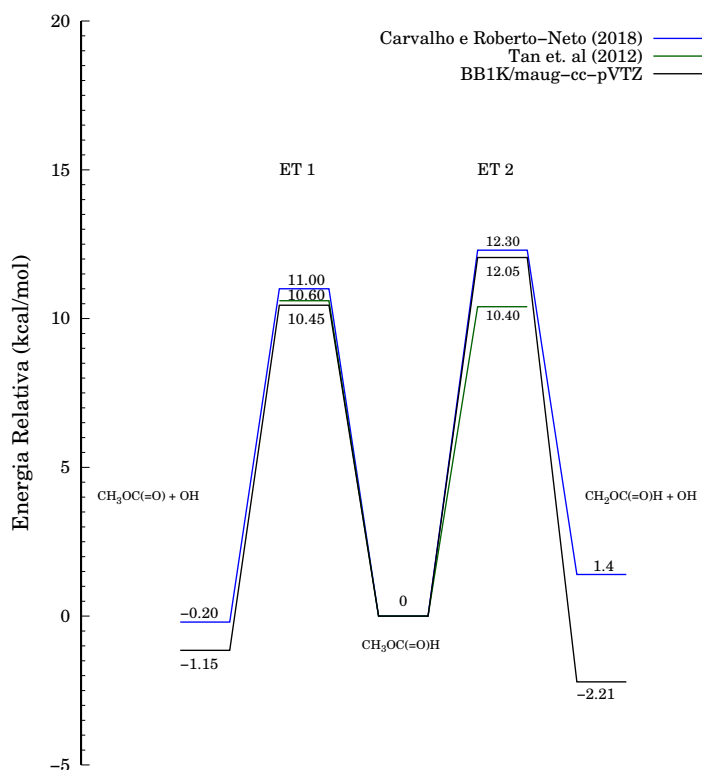


Figura 4.1: Comparação entre as energias das reações e altura de barreiras clássicas para as reações de abstração de hidrogênio por oxigênio atômico do MM.

A energia do ponto zero (EPZ), obtida no nível de cálculo BB1K/maug-cc-pVTZ, para os estados de transição 1 e 2, foram 36,12 e 36,11 kcal/mol, respectivamente. Comparativamente com os valores obtidos por Carvalho e Roberto-Neto esses valores estão superestimados em 0,42 e 0,51 kcal/mol. A inclusão da energia do ponto zero aos reagen-

tes, estados de transição e produtos, modificou o perfil energético das reações (Figura 4.2 (b)). A inclusão da energia do ponto zero modifica a barreira da reação (R1) para 6,62 kcal/mol e da reação (R2) para 8,21 kcal/mol. Em comparação com os valores obtidos por Tan *et. al*, esses valores energéticos subestimam em 0,66 kcal/mol para a reação (R1) e superestimam em 1,35 kcal/mol para a reação (R2).

Para a entalpia das reações a 0 K ( $\Delta H_0^\circ$ ), no nível de teoria DFT/BB1K/maug-cc-pVTZ, foram encontrados os valores 1,60 e 2,16 kcal/mol para as reações R1 e R2, respectivamente. Comparadas as entalpias obtidas por Carvalho e Roberto-Neto essas energias são superestimadas em 1,20 e 0,34 kcal/mol.

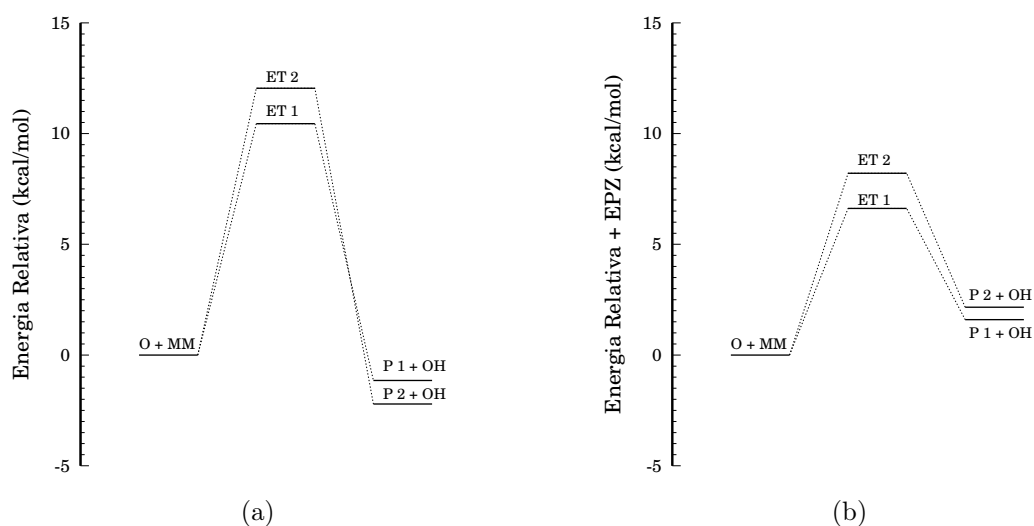


Figura 4.2: (a) Altura da barreira clássica ( $V^\ddagger$ ) e (b) incluindo a EZP para as reações (R1) e (R2) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

## Geometrias e Frequências Vibracionais

Os parâmetros estruturais obtidos para os mínimos e estados de transição nas reações (R1) e (R2), calculados pela aproximação DFT/BB1K/maug-cc-pVTZ, encontram-se na Figura 4.3, na primeira etapa do estudo (M06-2X/maug-cc-pVTZ).

É possível observar que, as variações entre os valores obtidos e os da literatura, para a ligação C-H do grupo metila, do MM, estão em excelente concordância. A diferença com a descrição DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ realizada por Carvalho e Roberto-Neto foi de 0,001Å. Para a ligação C-H do grupo carbonila, as variações são um pouco maiores. A descrição BB1K/maug-cc-pVTZ deste estudo, subestima o resultado experimental em

0,011Å.

Para os estados de transição, a ligação O-H envolvida na abstração do hidrogênio difere à obtida por Carvalho e Roberto-Neto e Tan *et. al* em 0,32Å e 0,01Å, respectivamente, para o estado de transição 1 (ET1). Para o estado de transição 2 (ET2), esta distância internuclear de equilíbrio subestima em 0,019Å e 0,032Å as estimativas desses autores. Para o ângulo formado na abstração do hidrogênio pelo oxigênio do carbono ligado a carbonila (O-H-C=O), o resultado com o nível de cálculo BB1K/maug-cc-pVTZ é superior em 2,05° e 3,05°, respectivamente. Para o ângulo formado na abstração do hidrogênio através da metila (O-H-C), o resultado é superior em 3,92° em relação ao nível DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ e inferior em 0,18° em relação ao nível DFT/B3LYP/cc-pVTZ.

A Tabela 4.2 lista as frequências vibracionais harmônicas para o metanoato de metila, bem como para os produtos das reações (R1) e (R2). Para o metanoato de metila, a frequência vibracional associada ao estiramento simétrico C-H (3125 cm<sup>-1</sup>), subestima a descrição teórica UMP2/6-311++G(2d,2p) de Good e Francisco [44] em 4 cm<sup>-1</sup>. Para o estiramento da ligação C=O (1876 cm<sup>-1</sup>), as frequências no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ superestimam em 84 cm<sup>-1</sup> a encontrada por esses autores. A Tabela 4.3 apresenta os valores para as frequências vibracionais dos estados de transição gerados pelas reações (R1) e (R2).

Tabela 4.2: Frequências vibracionais harmônicas (em cm<sup>-1</sup>) para o metanoato de metila e produtos das reações de abstração de hidrogênio (R1) e (R2) calculadas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

Espécies	Frequências Vibracionais (em cm <sup>-1</sup> )
Metanoato de Metila	3236, 3201, 3125, 3120, 1876, 1525, 1513, 1500, 1428, 1298, 1221, 1206, 1083, 999, 802, 353, 310, 151
Produto 1	3248, 3215, 3126, 1926, 1517, 1510, 1486, 1244, 1199, 1184, 966, 781, 389, 273, 109
Produto 2	3152, 3253, 3416, 1877, 1430, 1477, 1200, 1300, 1067, 380, 777, 1049, 79, 255, 338
OH	3839

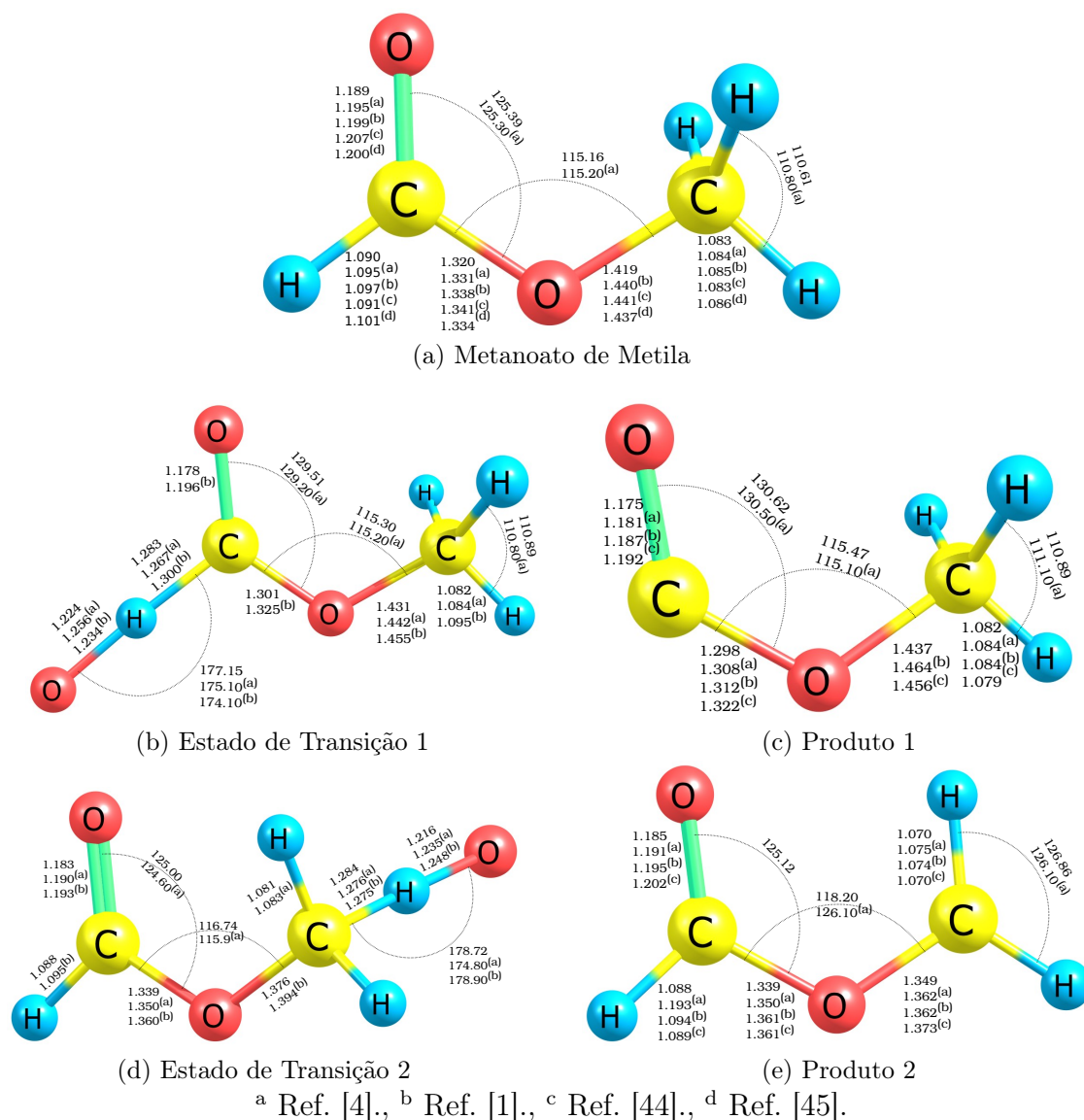


Figura 4.3: Geometrias de equilíbrio para os pontos estacionários das reações (R1) e (R2) obtidas no nível BB1K/maug-cc-pVTZ, neste estudo, e os valores obtidos anteriormente na literatura (a) DFT-M06-2X/aug-cc-pVTZ <sup>a</sup> (b) DFT-B3LYP/cc-pVTZ <sup>b</sup> (c) UMP2/6-311++G(2d,2p) <sup>c</sup> (d) experimental <sup>d</sup>.

Para o estado de transição 1, a frequência imaginária obtida neste estudo apresenta-se em concordância com a estimada por Carvalho e Roberto-Neto entretanto, para o estado de transição 2, os valores BB1K/maug-cc-pVTZ estão superestimados em  $58 \text{ cm}^{-1}$  o valor descrito pelos autores. Para o ET 1, as frequências de estiramento simétrico e assimétrico ( $\nu_1$  e  $\nu_3$ ) dos hidrogênios da metila, superestimam as obtidas por esses autores em 39 e  $56 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para o ET 2, essas frequências, superestimam 27 e  $38 \text{ cm}^{-1}$ , a descrição M06-2X/maug-cc-pVDZ.

A magnitude das frequências imaginárias é um indicativo da importância do tunela-

mento para as constantes de velocidade. Maiores valores usualmente resultam em caminhos de potenciais mais estreitos e, conseqüentemente, em contribuições de tunelamento maiores. Dessa forma, em um potencial unidimensional, a frequência imaginária é diretamente ligada a curvatura do caminho potencial para o estado de transição. Neste estudo, as frequências imaginárias obtidas para o Estado de Transição 1 ( $1742\text{cm}^{-1}$ ) e o Estado de Transição 2 ( $1740\text{cm}^{-1}$ ) indicam que as reações (R1) e (R2) apresentam uma considerável contribuição do tunelamento.

Tabela 4.3: Frequências vibracionais harmônicas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para os estados de transição para as reações de abstração do hidrogênio do MM obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

Modo	ET1		ET2	
	Este estudo	Ref. [4] <sup>a</sup>	Este estudo	Ref. [4] <sup>a</sup>
$\nu_1$	3251	3195	3277	3239
$\nu_2$	3216	3176	3165	3129
$\nu_3$	3128	3089	3151	3123
$\nu_4$	1930	1895	1891	1858
$\nu_5$	1519	1503	1481	1469
$\nu_6$	1512	1494	1427	1408
$\nu_7$	1496	1481	1312	1288
$\nu_8$	1291	1273	1290	1277
$\nu_9$	1250	1247	1254	1229
$\nu_{10}$	1218	1207	1191	1173
$\nu_{11}$	1195	1182	1088	1068
$\nu_{12}$	986	970	1071	1055
$\nu_{13}$	976	960	1044	1026
$\nu_{14}$	831	822	791	781
$\nu_{15}$	430	434	563	587
$\nu_{16}$	420	402	424	397
$\nu_{17}$	289	303	338	337
$\nu_{18}$	122	151	333	330
$\nu_{19}$	108	100	122	109
$\nu_{20}$	100	89	49	44
$\nu_{21}$	$1742i$	$1741i$	$1740i$	$1682i$

<sup>a</sup> Obtidas no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.

### 4.1.3 A Reação $O(^3P) + CD_3OC(=O)D$

#### Frequências Vibracionais

A substituição do hidrogênio por um átomo mais pesado, neste caso o deutério, tem como consequência uma diminuição nas frequências vibracionais harmônicas [16]. A Tabela 4.4 lista as frequências vibracionais harmônicas do reagente metanoato de metila, em que todos os hidrogênios foram substituídos pelo deutério, bem como para os produtos isotopicamente substituídos. De acordo com os dados listados na Tabela 4.2, nota-se claramente uma redução nos valores obtidos para todas as frequências. Para as frequências vibracionais correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico ( $2324$  e  $2236\text{ cm}^{-1}$ ) da ligação C-D, por exemplo, a frequência difere de  $801$  e  $884\text{ cm}^{-1}$  da espécie não deuturada, respectivamente. O mesmo comportamento pode ser observado para as frequências vibracionais dos estados de transição listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.4: Frequências vibracionais harmônicas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para o reagente e os produtos das duas possíveis reações de abstração de deutério do MM calculadas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

Espécies	Frequências Vibracionais (em $\text{cm}^{-1}$ )
Metanoato de Metila ( <b>D</b> )	2404, 2376, 2324, 2236, 1843, 1293, 1163, 1096, 1091, 1084, 1010, 944, 913, 889, 738, 300, 284, 110
Produto 1 ( <b>D</b> )	2413, 2388, 2238, 1924, 1252, 1122, 1092, 1091, 1002, 916, 909, 730, 380, 252, 80
Produto 2 ( <b>D</b> )	2560, 2352, 2343, 1840, 1286, 1188, 1062, 1002, 923, 890, 708, 330, 311, 189, 61
OD	2795

Para o modo associado à coordenada da reação, a substituição isotópica altera o valor da frequência em  $480\text{ cm}^{-1}$ , para o estado de transição 1, e em  $469\text{ cm}^{-1}$  para o estado de transição 2. A diferença entre as frequências vibracionais dos estados de transição, são um indicativo para a largura da barreira para as reações (R3) e (R4) seja maior. Para as reações não deuturadas, espera-se que o efeito de tunelamento quântico seja mais acentuado.

Tabela 4.5: Comparação entre as frequências vibracionais harmônicas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para os estados de transição das duas possíveis reações de abstração do deutério do MM calculadas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

Modo	ET1		ET2	
	Hidrogênio	Deutério	Hidrogênio	Deutério
$\nu_1$	3251	2415	3277	2443
$\nu_2$	3216	2389	3165	2350
$\nu_3$	3128	2240	3151	2290
$\nu_4$	1930	1926	1891	1852
$\nu_5$	1519	1294	1481	1253
$\nu_6$	1512	1138	1427	1182
$\nu_7$	1496	1092	1312	1067
$\nu_8$	1291	1091	1290	1010
$\nu_9$	1250	1021	1254	987
$\nu_{10}$	1218	978	1191	912
$\nu_{11}$	1195	927	1088	908
$\nu_{12}$	986	854	1071	898
$\nu_{13}$	976	799	1044	822
$\nu_{14}$	831	770	791	726
$\nu_{15}$	430	421	563	517
$\nu_{16}$	420	363	424	328
$\nu_{17}$	289	267	338	298
$\nu_{18}$	122	105	333	285
$\nu_{19}$	108	103	122	112
$\nu_{20}$	100	80	49	49
$\nu_{21}$	1742 <i>i</i>	1262 <i>i</i>	1740 <i>i</i>	1271 <i>i</i>

## Energética

A substituição isotópica de todos os hidrogênios não afeta os valores das barreiras clássicas de energia ( $V^\ddagger$ ), entretanto, afeta significativamente a energia do ponto zero. Deste modo, para a reação deuterada, foi observado uma diminuição na altura da barreira (Figura 3.6) quando se inclui as EPZ. Para (R3) a altura da barreira no nível BB1K/maug-cc-pVTZ foi de 7,84 kcal/mol, enquanto que (R4) observou-se um valor de 9,46 kcal/mol.

As energias do ponto zero para os estados de transição 3 e 4, no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ, foram 28,99 e 29,00 kcal/mol, respectivamente. Se comparadas



as reações análogas com o hidrogênio, as EZP são inferiores em 7,13 e 7,11 kcal/mol, respectivamente. Para as entalpias das reações a 0 K ( $\Delta H_0^\circ$ ) foram encontrados os valores de 1,01 e 1,02 kcal/mol. Comparadas as entalpias para as reações (R1) e (R2) obtidas neste estudo, os valores após a substituição isotópica apresenta um decréscimo de 0,59 e 1,14 kcal/mol, respectivamente.

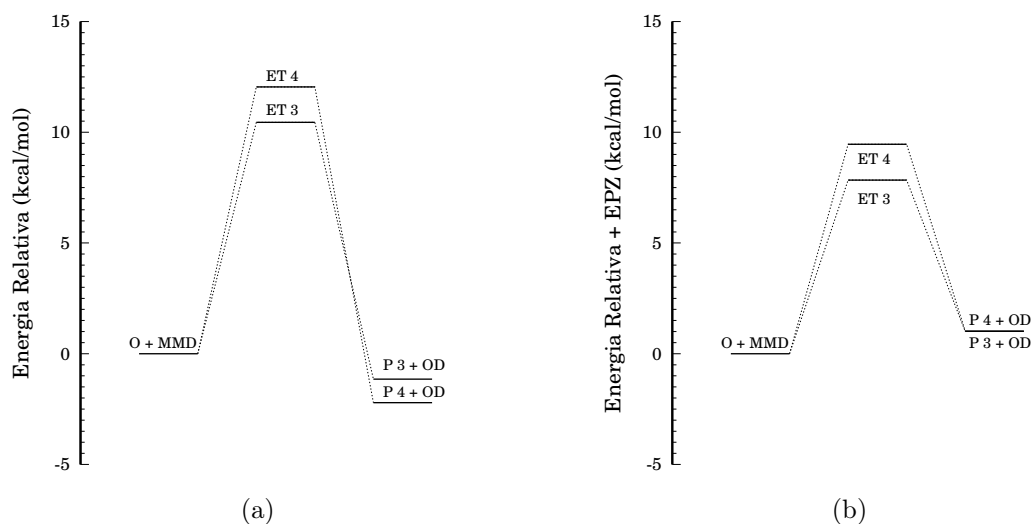


Figura 4.4: (a) Altura da barreira clássica ( $V^\ddagger$ ) e (b) incluindo a EZP para as reações (R3) e (R4) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ em função da coordenada de reação  $s$ .

## 4.2 Cinética e Dinâmica Química

### 4.2.1 A Reação O(<sup>3</sup>P) + Metanoato de Metila

#### Cinética Química e Progresso da Reação

As constantes de velocidade térmica foram obtidas através de cálculos de dinâmica direta, utilizando o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. As curvas de energia potencial ao longo da coordenada da reação estão ilustradas nas Figuras 4.5 (a) e (b). As Tabelas 4.6 e 4.7 listam as constantes de velocidade térmica obtidas pelas aproximações TST, CVT e CVT/SCT para as reações (R1) e (R2), bem como os resultados teóricos e experimentais obtidos até o presente momento. Os valores para as constantes de velocidade mostram claramente que a reação (R1) é mais rápida comparativamente a reação (R2), uma vez

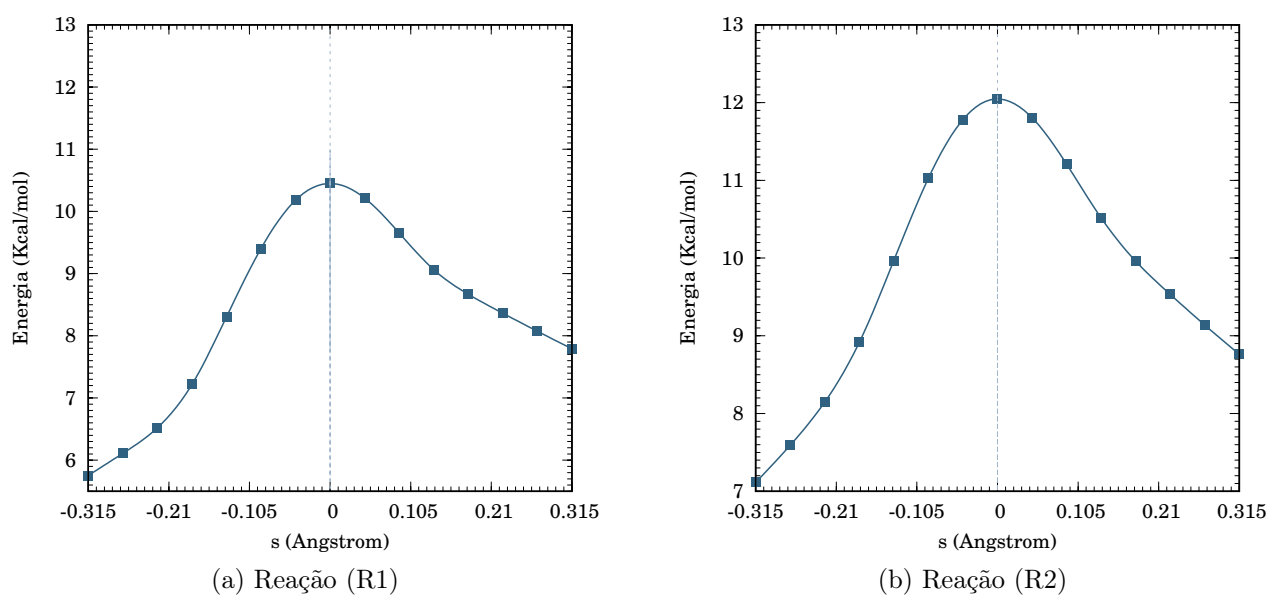


Figura 4.5: Curvas de potencial  $V_{MEP}$  (a) reação (R1) e (b) reação (R2) obtidas ao nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ em função da coordenada da reação  $s$ .

que a diferença na altura das barreiras clássica ( $V^\ddagger$ ) é cerca de 1,6 kcal/mol. A 250 K, a velocidade térmica obtida pela aproximação variacional canônica (CVT) é 0,13 vezes menor que a obtida pela teoria do estado de transição convencional (TST). A temperaturas mais elevadas, o efeito variacional é mais acentuado e, a 900 K,  $k^{CVT}$  chega a ser 0,33 vezes o valor de  $k^{TST}$ . Com a inclusão dos efeitos quânticos de tunelamento, observa-se um aumento em  $k(T)$ , principalmente a baixas temperaturas. A 250 e 298 K a diferença entre a velocidade CVT e a velocidade CVT/SCT é 2724 e 270 vezes, respectivamente. Este resultado indica claramente que a inclusão dos efeitos quânticos de tunelamento é fundamental a baixas temperaturas para esta reação. Para a segunda reação, a diferença entre as constantes TST e CVT é mais acentuada. A 250 e 600 K, a constante CVT é 0,38 e 0,64 vezes, menor que a obtida pela TST, respectivamente. Com a inclusão do tunelamento, assim como para (R1), as constantes de velocidade aumentam significativamente. A 250 e 298 K a constante CVT/SCT é maior que a obtida pela aproximação CVT 510,45 e 465,83 vezes, respectivamente. Comparativamente com os resultados teóricos e experimentais já existentes, as constantes de velocidade térmica CVT/SCT, obtidas com o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ, da reação (R1), encontram-se em excelente concordância com os resultados teóricos obtidos por Carvalho e Roberto-Neto. A 298 e 1200K, por exemplo, a descrição CVT/SCT desse estudo é 1,08 e 1,44 vezes maior que os

Tabela 4.6: Constante de velocidade térmica obtidas por diferentes aproximações cinéticas para a reação de abstração de hidrogênio (R1) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT	Teórico <sup>a</sup>	Teórico <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>
250	5,67(-18)	7,12(-19)	1,94(-15)	1,1(-15)		
298	6,08(-17)	1,04(-17)	2,81(-15)	2,6(-15)	3,59(-19)	
300	6,61(-17)	1,15(-17)	2,85(-15)	2,6(-15)	3,98(-19)	
350	4,03(-16)	8,65(-17)	4,41(-15)	5,4(-15)	3,80(-18)	
400	1,63(-15)	4,04(-16)	7,14(-15)	9,8(-15)	2,19(-17)	
500	1,26(-14)	3,68(-15)	1,98(-14)	2,6(-14)	2,87(-16)	
600	5,33(-14)	1,69(-14)	5,08(-14)	5,7(-14)	1,78(-15)	
700	1,59(-13)	5,21(-14)	1,14(-13)	1,1(-13)	7,12(-15)	
800	3,77(-13)	1,25(-13)	2,24(-13)	2,0(-13)	2,13(-14)	
900	7,63(-13)	2,52(-13)	3,97(-13)	3,2(-13)	5,25(-14)	1,03(-12)
1000	1,38(-12)	4,50(-13)	6,48(-13)	5,0(-13)	1,12(-13)	1,68(-12)
1200	3,53(-12)	1,12(-12)	1,44(-12)	1,0(-12)	3,77(-13)	3,72(-12)
1500	9,89(-12)	3,09(-12)	3,63(-12)	2,5(-12)	1,46(-12)	9,12(-12)
1700	1,67(-11)	5,06(-12)	5,73(-12)	3,9(-12)		
1800	2,10(-11)	6,27(-12)	7,00(-12)	4,8(-12)		
2000	3,15(-11)	9,14(-12)	9,99(-12)	6,9(-12)		

<sup>a</sup> M06-2X/aug-cc-pVDZ//CCSD(T)/CBS<sub>D-T</sub>, Ref. [4].

<sup>b</sup> MRSDCI+DS(MRACPF)/cc-pV $\infty$ Z//DFT-B3LYP/cc-pVTZ, Ref. [1].

<sup>c</sup> Experimental, Ref. [2].

dados teóricos obtidos por esses autores.

Os resultados obtidos para a reação (R1) são inferiores aos resultados experimentais obtidos por Dooley *et. al.* A 1200 e 1500 K, por exemplo, a descrição CVT/SCT é 0,39 e 0,40 vezes menor que os obtidos experimentalmente. A grande diferença entre os resultados deste estudo e os obtidos experimentalmente a altas temperaturas, pode ser explicado pela não inclusão dos efeitos da anarmonicidade associada aos modos vibracionais de torção, bem como a influência das múltiplas estruturas e múltiplos caminhos em  $k(T)$ . Em relação aos resultados obtidos por Tan *et. al.*, a baixas temperaturas, como a 298 e 350 K, os resultados obtidos com a descrição CVT/SCT deste trabalho é superior 783.000 e 116.000 vezes, respectivamente.

Tabela 4.7: Constante de velocidade térmica obtidas para diferentes aproximações cinéticas para a reação de abstração de hidrogênio (R2) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T (K)	TST	CVT	CVT/SCT	Teórico <sup>a</sup>	Teórico <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>
250	2,01(-19)	7,72(-20)	1,33(-15)	1,1(-17)		
298	3,35(-18)	1,56(-18)	1,71(-15)	5,7(-17)	9,31(-20)	
300	3,69(-18)	1,74(-18)	1,73(-15)	6,1(-17)	1,03(-19)	
350	3,10(-17)	1,65(-17)	2,32(-15)	2,4(-16)	1,03(-18)	
400	1,58(-16)	9,20(-17)	3,29(-15)	7,6(-16)	6,18(-18)	
500	1,69(-15)	1,07(-15)	7,72(-15)	4,4(-15)	8,91(-17)	
600	8,94(-15)	5,77(-15)	1,94(-14)	1,7(-14)	6,08(-16)	
700	3,11(-14)	2,00(-14)	4,54(-14)	4,7(-14)	2,65(-15)	
800	8,31(-14)	5,22(-14)	9,49(-14)	1,1(-13)	8,62(-15)	
900	1,85(-13)	1,13(-13)	1,78(-13)	2,2(-13)	2,28(-14)	1,38(-12)
1000	3,60(-13)	2,13(-13)	3,05(-13)	4,1(-13)	5,24(-14)	2,31(-12)
1200	1,03(-12)	5,75(-13)	7,34(-13)	1,1(-12)	2,01(-13)	5,25(-12)
1500	3,26(-12)	1,66(-12)	1,94(-12)	3,3(-12)	9,17(-13)	1,32(-11)
1700	5,83(-12)	2,84(-12)	3,19(-12)	5,9(-12)		
1800	7,51(-12)	3,57(-12)	3,96(-12)	7,6(-12)		
2000	1,17(-11)	5,36(-12)	5,81(-12)	1,2(-11)		

<sup>a</sup> M06-2X/aug-cc-pVDZ//CCSD(T)/CBS<sub>D-T</sub>, Ref. [4].

<sup>b</sup> MRSDCI+DS(MRACPF)/cc-pV $\infty$ Z//DFT-B3LYP/cc-pVTZ, Ref. [1].

<sup>c</sup> Experimental, Ref. [2].

Para a reação (R2), as constantes de velocidade térmica CVT/SCT, obtidas com o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ, em baixas temperaturas, é superior aos resultados obtidos por Carvalho e Roberto-Neto. Porém, em altas temperaturas, os resultados encontram-se em boa concordância. A 298, 600 e 1500 K, por exemplo, a descrição CVT/SCT é maior 30, 1,14 e menor 0,59 vezes, respectivamente. Em comparação aos resultados experimentais obtidos por Dooley *et. al*, as constantes cinéticas a 900, 1000, 1200 e 1500 K, apresentam-se 7,75, 7,57, 7,15 e 6,80 vezes menores, respectivamente, que as velocidades obtidas experimentalmente. Em relação aos resultados obtidos por Tan *et. al* a descrição CVT/SCT diverge consideravelmente em toda a faixa de temperatura. A 298 e 600 K, por exemplo, a constante CVT/SCT é  $1,84 \times 10^4$  e 31,9 vezes maior.

Tabela 4.8: Constante de velocidade térmica global obtidas para diferentes aproximações cinéticas da reação ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT	Teórico <sup>a</sup>	Teórico <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Exp. <sup>d</sup>
250	5,87(-18)	7,89(-19)	3,27(-15)	1,1(-15)			
298	6,42(-17)	1,20(-17)	4,52(-15)	2,6(-15)	4,52(-19)		9,35(-15)
300	6,98(-17)	1,32(-17)	4,58(-15)	2,7(-15)	5,01(-19)		
350	4,34(-16)	1,03(-16)	6,73(-15)	5,6(-15)	4,83(-18)		
400	1,79(-15)	4,96(-16)	1,04(-14)	1,1(-14)	2,81(-17)		
500	1,43(-14)	4,75(-15)	7,02(-14)	7,4(-14)	2,39(-15)		
700	1,90(-13)	7,21(-14)	1,59(-13)	1,6(-13)	9,77(-15)		
800	4,60(-13)	1,77(-13)	3,19(-13)	3,1(-13)	2,99(-14)		
900	9,48(-13)	3,65(-13)	5,75(-13)	5,4(-13)	7,53(-14)	2,41(-12)	
1000	1,74(-12)	6,63(-13)	9,53(-13)	9,0(-13)	1,64(-13)	3,99(-12)	
1200	4,56(-12)	1,70(-12)	2,17(-12)	2,1(-12)	5,78(-13)	8,97(-12)	
1500	1,32(-11)	4,75(-12)	5,57(-12)	5,8(-12)	2,38(-12)	2,23(-11)	
1700	2,25(-11)	7,90(-12)	8,92(-12)	9,8(-12)			
1800	2,85(-11)	9,84(-12)	1,10(-11)	1,2(-11)			
2000	4,32(-11)	1,45(-11)	1,58(-11)	1,9(-11)			

<sup>a</sup> M06-2X/aug-cc-pVDZ//CCSD(T)/CBS<sub>D-T</sub>, Ref. [4].

<sup>b</sup> MRSDCI+DS(MRACPF)/cc-pV $\infty$ Z//DFT-B3LYP/cc-pVTZ, Ref. [1].

<sup>c</sup> Experimental, Ref. [2].

<sup>d</sup> Experimental, Ref. [3].

A Tabela 4.8 lista as constantes de velocidade térmica globais para diferentes abordagens cinéticas, obtidas pelo nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. O gráfico de Arrhenius, construído utilizando as constantes de velocidade da Tabela 4.8, encontra-se ilustrado na Figura 4.6.

O efeito variacional para as constantes TST e CVT da reação global, obtida com o nível BB1K/maug-cc-pVTZ, é pequeno. A 298 K, por exemplo, o efeito variacional é 0,18. A adição dos efeitos quânticos de tunelamento aumentam as constantes CVT/SCT a baixas temperaturas e a temperatura ambiente. A 298 K, por exemplo, a constante CVT/SCT é 377 vezes maior que a constante CVT. Comparativamente as constantes cinéticas globais teóricas e experimentais já disponíveis na literatura, a descrição CVT/SCT obtida com o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ, encontra-se em excelente concordância com os valores teóricos obtidos por Carvalho e Roberto-Neto e o resultado experimental obtido

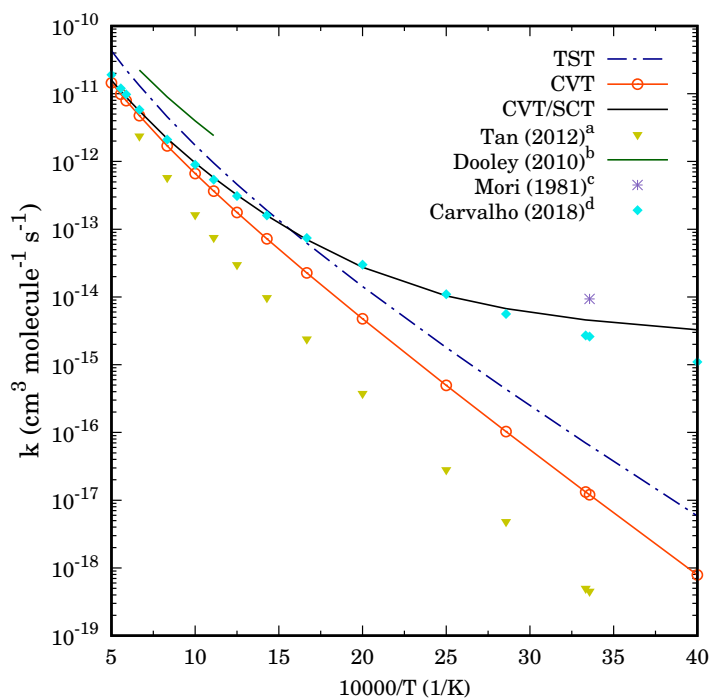


Figura 4.6: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade global para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. <sup>a</sup> Ref. [1], <sup>b</sup> Ref. [2], <sup>c</sup> Ref. [3], <sup>d</sup> Ref. [4].

por Mori a 298 K [3]. Comparativamente ao resultado de Dooley *et. al*, as constantes CVT/SCT deste estudo são menores a 900 e 1500 K, respectivamente.

## 4.2.2 A Reação $O(^3P) + CD_3OC(=O)D$

### Cinética Química e Progresso da Reação

As constantes de velocidade térmica para a abstração do deutério nas reações (R3) e (R4) foram realizadas de maneira análoga as reações (R1) e (R2) previamente discutidas.

Com resultado da diminuição das frequências vibracionais imaginárias, a largura das curvas de energia potenciais para as reações (R3) e (R4) é maior que a curvatura apresentada para as reações (R1) e (R2) (Figura 4.5), indicando uma menor interferência do efeito quântico de tunelamento na determinação das constantes de velocidade para essas reações. As Tabelas 4.9 e 4.10 listam as constantes de velocidade térmica TST, CVT e CVT/SCT para as reações (R3) e (R4), obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

De forma similar a reação (R1), verificou-se que a reação (R3) apresenta menores constantes de velocidade térmica e, portanto, é mais rápida que a reação (R4). O efeito

Tabela 4.9: Constante de velocidade térmica obtida por diferentes aproximações cinéticas para a reação de abstração de deutério (R3) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT
250	4,58(-19)	2,91(-19)	2,53(-16)
298	7,35(-18)	4,35(-18)	3,42(-16)
300	8,10(-18)	4,78(-18)	3,47(-16)
350	6,66(-17)	3,65(-17)	5,23(-16)
400	3,37(-16)	1,72(-16)	9,01(-16)
500	3,57(-15)	1,61(-15)	3,33(-15)
600	1,87(-14)	7,55(-15)	1,13(-14)
700	6,45(-14)	2,38(-14)	3,08(-14)
800	1,70(-13)	5,82(-14)	6,99(-14)
900	3,74(-13)	1,20(-13)	1,37(-13)
1000	7,17(-13)	2,18(-13)	2,42(-13)
1200	2,01(-12)	5,57(-13)	5,97(-13)
1500	6,08(-12)	1,53(-12)	1,59(-12)
1700	1,06(-11)	2,54(-12)	2,63(-12)
1800	1,35(-11)	3,17(-12)	3,26(-12)
2000	2,07(-11)	4,68(-12)	4,78(-12)

variacional entre as constantes CVT e TST, da reação (R3), é 0,64, a 250 K. A diferença entre as velocidades torna-se um pouco maior com a inclusão dos efeitos quânticos de tunelamento. A 250 K, por exemplo, a constante CVT/SCT é 869 vezes maior que a constante CVT.

Para a reação (R4) o efeito variacional a altas temperaturas é praticamente desprezível. A 700 K, por exemplo, o efeito variacional é 1,03. A inclusão dos efeitos quânticos de tunelamento nas constantes de velocidade térmica, neste caso, também geram um aumento considerável nas velocidades, a em baixas temperaturas. A 250 e 298 K, por exemplo, a constante CVT/SCT é maior que a constante CVT 21.520 e 1.089 vezes, respectivamente.

A Tabela 4.11 lista as constantes de velocidade térmica globais obtidas pelo nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ para a reação de abstração de deutério. O gráfico de Arrhenius construído utilizando-se a constante de velocidade global encontra-se ilustrado na Figura 4.8.

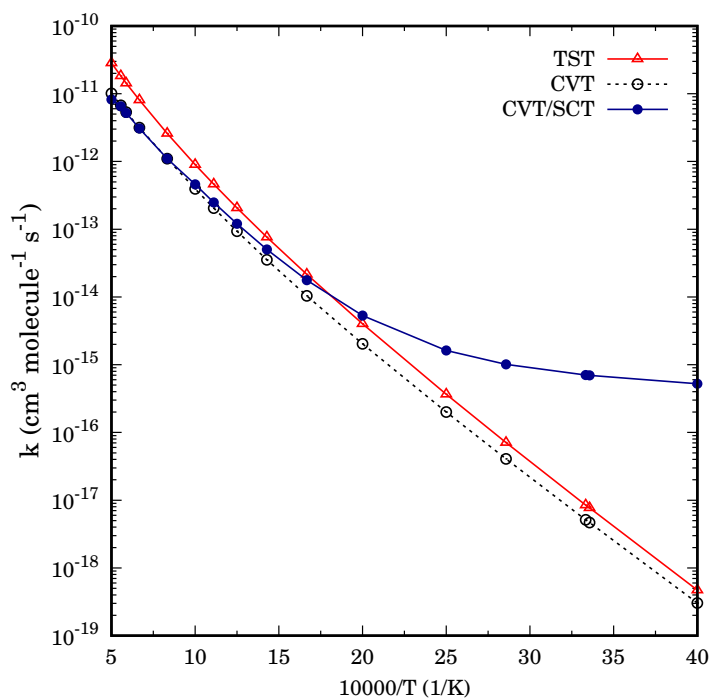
Tabela 4.10: Constante de velocidade térmica obtida por diferentes aproximações para a reação de abstração de deutério (R4) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT
250	1,32(-20)	1,25(-20)	2,69(-16)
298	3,37(-19)	3,24(-19)	3,53(-16)
300	3,78(-19)	3,63(-19)	3,58(-16)
350	4,38(-18)	4,23(-18)	4,91(-16)
400	2,87(-17)	2,78(-17)	7,17(-16)
500	4,35(-16)	4,23(-16)	1,97(-15)
600	2,90(-15)	2,82(-15)	6,43(-15)
700	1,19(-14)	1,16(-14)	1,94(-14)
800	3,58(-14)	3,50(-14)	4,99(-14)
900	8,71(-14)	8,50(-14)	1,11(-13)
1000	1,82(-13)	1,77(-13)	2,17(-13)
1200	5,77(-13)	5,47(-13)	5,04(-13)
1500	1,98(-12)	1,63(-12)	1,49(-12)
1700	3,68(-12)	2,81(-12)	2,57(-12)
1800	4,80(-12)	3,56(-12)	3,26(-12)
2000	7,67(-12)	5,39(-12)	4,95(-12)

Para as constantes de velocidade térmica global, o efeito variacional entre as constantes TST e CVT a 400 K, por exemplo, é 0,55. A adição dos efeitos quânticos de tunelamento aumentam as constantes CVT/SCT em relação a constante CVT, em baixas temperaturas. A 250 K, por exemplo, a constante CVT/SCT é 1.717 vezes maior que a constante CVT.

É importante ressaltar que, os resultados para cinética e dinâmica química desse conjunto de reações deuteradas (R3) e (R4), são reportados pela primeira vez na literatura.





(a) Reação Global

Figura 4.7: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade direta obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ para a reação global.

Tabela 4.11: Constante de velocidade térmica para a reação de abstração de deutério global obtida por diferentes aproximações cinéticas ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtidas no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT
250	4,71(-19)	3,04(-19)	5,22(-16)
298	7,69(-18)	4,67(-18)	6,95(-16)
300	8,48(-18)	5,4(-18)	7,05(-16)
350	7,10(-17)	4,07(-17)	1,01(-15)
400	3,66(-16)	2,00(-16)	1,62(-15)
500	4,01(-15)	2,03(-15)	5,30(-15)
600	2,16(-14)	1,04(-14)	1,77(-14)
700	7,64(-14)	3,54(-14)	5,02(-14)
800	2,06(-13)	9,32(-14)	1,20(-13)
900	4,61(-13)	2,05(-13)	2,48(-13)
1000	8,99(-13)	3,95(-13)	4,59(-13)
1200	2,59(-12)	1,10(-12)	1,10(-12)
1500	8,06(-12)	3,16(-12)	3,08(-12)
1700	1,43(-11)	5,35(-12)	5,20(-12)
1800	1,83(-11)	6,73(-12)	6,52(-12)
2000	2,837(-11)	1,01(-11)	8,21(-12)

### 4.2.3 Efeito isotópico cinético

O Efeito isotópico cinético (*Kinetic Isotopic Effect* - KIE) é dado pela relação entre as constantes de velocidade térmica da reação de abstração do hidrogênio e a reação de abstração de deutério, ou seja:

$$KIE = \frac{k_H}{k_D} \quad (4.1)$$

Os efeitos isotópicos cinéticos encontrados, neste trabalho, com o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ para as reações (R1)/(R3) e (R2)/(R4), encontram-se listados nas Tabelas 4.12 e 4.13. A Tabela 4.14 lista o efeito isotópico cinético para a reação global de oxidação do MM.

Tabela 4.12: Efeito isotópico cinético para as reações (R1)/(R3), obtidos no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT
250	12,38	2,45	7,67
298	8,27	2,39	8,22
300	8,16	2,41	8,21
350	6,05	2,37	8,43
400	4,84	2,35	7,92
500	3,53	2,29	5,95
600	2,85	2,24	4,50
700	2,46	2,19	3,70
800	2,22	2,15	3,20
900	2,04	2,10	2,90
1000	1,92	2,06	2,68
1200	1,76	2,01	2,41
1500	1,63	2,02	2,28
1700	1,58	1,99	2,18
1800	1,56	1,98	2,15
2000	1,52	1,95	2,09

Neste caso, como a substituição isotópica foi realizada em todos os hidrogênios do metanoato de metila, espera-se que os valores obtidos para o KIE envolvam tanto os efeitos isotópicos cinéticos primários, relacionados a quebra das ligações C-H (R1 e R2)/C-D(R3 e R4), quanto os efeitos cinéticos secundários, relacionados a substituição isotópica na

Tabela 4.13: Efeito isotópico cinético para as reações (R2)/(R4) obtidos no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT
250	15,23	6,18	4,94
298	9,94	4,82	4,84
300	9,76	4,79	4,83
350	7,08	3,90	4,72
400	5,50	3,31	4,59
500	3,88	2,53	3,92
600	3,08	2,05	3,02
700	2,61	1,72	2,34
800	2,32	1,49	1,90
900	2,12	1,33	1,60
1000	1,98	1,20	1,40
1200	1,78	1,05	1,46
1500	1,65	1,02	1,30
1700	1,58	1,01	1,24
1800	1,56	1,00	1,22
2000	1,52	0,99	1,17

região em que não existe quebra da ligação. No efeito isotópico primário, a relação  $k_H/k_D$  apresenta valores muito maiores que 1 ( $k_H/k_D \gg 1$ ) enquanto que, no efeito isotópico secundário  $k_H/k_D$  é consideravelmente menor, em uma faixa de  $k_H/k_D \approx 0,8 - 1,2$ . Quando a relação  $k_H/k_D > 1$  o efeito isotópico é chamado de normal e quando  $k_H/k_D < 1$  é chamado de efeito isotópico inverso.

Para as reações (R1)/(R3), nota-se que o efeito isotópico cinético TST é muito maior que o efeito obtido para CVT e CVT/SCT, a baixas temperaturas e, bem como a temperatura ambiente. A 250 K, por exemplo, o efeito isotópico obtido para a TST é 12,38, enquanto que, para CVT e CVT/SCT é 2,45 e 7,67, respectivamente. A diferença do KIE obtido deve-se a não inclusão da contribuição do tunelamento na obtenção das constantes de velocidade térmica obtidas com a aproximação TST. O mesmo ocorre com as reações (R2)/(R4), a 250 K, por exemplo, o KIE obtido para as constantes TST é 15,23, enquanto que, para o KIE obtido para as constantes CVT e CVT/SCT é 6,18 e 4,94,

respectivamente.

A relação (R1)/(R3), em todas as temperaturas, apresenta apenas KIE normal. Enquanto que, para a relação (R2)/(R4), a temperatura de 1800 K, para o KIE obtido para as constantes de velocidade térmica CVT, não há alteração na velocidade com a substituição isotópica, ou seja, a relação  $k_H/k_D = 1$  e, a 2000 K apresenta um KIE correspondente a um efeito isotópico inverso ( $k_H/k_D = 0,99$ ). Os efeitos isotópicos cinéticos obtidos para a relação entre as reações globais, encontram-se em concordância com o discutido para as reações (R1)/(R3).

Tabela 4.14: Efeito isotópico cinético global obtido no nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ.

T(K)	TST	CVT	CVT/SCT
250	12,46	2,60	6,26
298	8,35	2,57	6,50
300	8,23	2,44	6,50
350	6,11	2,53	6,66
400	4,89	2,48	6,42
500	3,58	2,34	5,19
600	2,88	2,18	3,97
700	2,49	2,04	3,17
800	2,23	1,90	2,66
900	2,06	1,78	2,32
1000	1,94	1,68	2,08
1200	1,76	1,55	1,97
1500	1,64	1,50	1,81
1700	1,57	1,48	1,72
1800	1,56	1,46	1,69
2000	1,52	1,44	1,92

# Conclusão

Neste estudo, foram investigados a estrutura, energética e espectroscopia dos pontos estacionários gerados pelas reações de abstração de hidrogênio e deutério do MM, bem como os parâmetros de cinética e dinâmica envolvendo essas espécies. Numa primeira etapa, após a construção de um *benchmark* energético, definiu-se o nível de teoria BB1K/maug-cc-pVTZ (MAE = 0,38 kcal/mol) para a utilização nos cálculos de dinâmica direta.

Na segunda etapa desse estudo, foram investigados os diferentes sítios de abstração de hidrogênio do metanoato de metila por oxigênio atômico em seu estado fundamental. As constantes de velocidade térmica foram obtidas numa ampla faixa de temperaturas ( $T = 250 - 2000$  K) utilizando a Teoria do Estado de Transição (TST) e a Teoria do Estado de Transição Variacional (VTST) com as correções de tunelamento de Pequena Curvatura (SCT). Os resultados obtidos estão em boa concordância com os resultados teóricos descritos por Carvalho e Roberto-Neto. Foi realizada também uma substituição isotópica em todos os hidrogênios do MM. As constantes foram obtidas de forma análoga à reação não deuterada na mesma faixa de temperaturas. O efeito isotópico cinético gerados pela substituição dos hidrogênios do MM por deutério foram determinados para (R1)/(R3) e (R2)/(R4). Os resultados obtidos neste trabalho, para as reações isotópicamente substituídas podem ser considerados como a primeira descrição até o presente momento.

# Referências Bibliográficas

- [1] T. TAN, M. PAVONE, D. B. KRISILOFF e E. A. CARTER, *The Journal of Physical Chemistry A* **116**, 8431 (2012).
- [2] S. DOOLEY, M. BURKE, M. CHAOS, Y. STEIN, F. DRYER, V. P. ZHUKOV, O. FINCH, J. SIMMIE e H. CURRAN, *International journal of chemical kinetics* **42**, 527 (2010).
- [3] S. MORI, *Institute for Chemical Research, Kyoto University* (1981).
- [4] E. DE CARVALHO e O. ROBERTO-NETO, *Journal of computational chemistry* **39**, 1424 (2018).
- [5] ONU, *United nations, department of economic and social affairs*, The United Nations, Population Estimates and Projections Section.
- [6] R. L. D. CARMO e K. CAMARGO, *Dinâmica demográfica brasileira recente: padrões regionais de diferenciação*, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), 2018.
- [7] L. L. . N. GUARIREIRO, P. C. VASCONCELLOS e M. C. SOLCI, *Revista Virtual de Química* **3**, 434 (2011).
- [8] M. PELUCCHI, C. CAVALLOTTI, E. RANZI, A. FRASSOLDATI e T. FARAVELLI, *Energy & Fuels* **30**, 8665 (2016).
- [9] J. S. FRANCISCO, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 10475 (2003).
- [10] O. ROBERTO-NETO e T. V. ALVES, *Chemical Physics Letters* **711**, 132 (2018).
- [11] D. LEY, D. GERBIG e P. R. SCHREINER, *Org. Biomol. Chem.* **10**, 3781 (2012).

- [12] F. WESTHEIMER, *Chemical Reviews* **61**, 265 (1961).
- [13] K. B. WIBERG, *Chemical Reviews* **55**, 713 (1955).
- [14] M. GOMEZ-GALLEGO e M. A. SIERRA, *Chemical reviews* **111**, 4857 (2011).
- [15] L. PAULING e E. JR. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry*, Dover Publications, INC, Mineola New York, Primeira edição, 1985.
- [16] D. A. MCQUARRIE, *Quantum Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, Califórnia, Segunda edição, 2008.
- [17] A. SZABO e N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover Publications, INC, 1989.
- [18] M. A. CASTRO e S. CANUTO, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, Primeira edição, 2007.
- [19] M. A. CASTRO e S. CANUTO, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [20] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, West Sussex, England, Segunda edição, 2007.
- [21] A. D. MCLEAN e G. S. CHANDLER, *The Journal of Chemical Physics* **72**, 5639 (1980).
- [22] T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007 (1989).
- [23] E. F. LASCHUK e P. R. LIVOTTO, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [24] K. A. PETERSON, D. E. WOON e T. H. DUNNING, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 7410 (1994).
- [25] H. A. DUARTE e W. R. ROCHA, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.

- [26] N. H. MORGON e R. CUSTODIO, *Química Nova* **18**, 44 (1995).
- [27] H. EYRING, *The Journal of Chemical Physics* **3**, 107 (1935).
- [28] M. G. EVANS e M. POLANYI, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).
- [29] K. J. LAIDLER, *Journal of Chemical Education* **61**, 494 (1984).
- [30] A. FERNANDEZ-RAMOS, B. A. ELLINGSON, B. C. GARRETT e D. G. TRUHLAR, *Reviews in Computational Chemistry*, volume 23, Wiley, 2007.
- [31] R.-N. ORLANDO, *Química Nova* **22**, 737 (1999).
- [32] J. I. STEINFELD, J. S. FRANCISCO e W. L. HASE, *Chemical kinetics and dynamics*, volume 3, Prentice Hall Englewood Cliffs (New Jersey), Upper Saddle River, New Jersey, 1989.
- [33] Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *Theoretical Chemistry Accounts* **120**, 215 (2008).
- [34] E. PAPAIAK, H. R. LEVERENTZ, J. ZHENG e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**, 1197 (2009).
- [35] Y. ZHAO, B. J. LYNCH e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 2715 (2004).
- [36] Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 6908 (2004).
- [37] Y. ZHAO, N. E. SCHULTZ e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 364 (2006).
- [38] B. J. LYNCH, Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 1384 (2003).
- [39] J. L. BAO e D. G. TRUHLAR, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7548 (2017).
- [40] 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. 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, FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI e D. J. FOX, *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [41] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, W. GYÖRFFY, D. KATS, T. KORONA, R. LINDH, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, K. R. SHAMASUNDAR, T. B. ADLER, R. D. AMOS, S. J. BENNIE, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPEL, A. HESSELMANN, G. HETZER, T. HRENAR, G. JANSEN, C. KÖPPL, S. J. R. LEE, Y. LIU, A. W. LLOYD, Q. MA, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. MCNICHOLAS, W. MEYER, T. F. MILLER III, M. E. MURA, A. NICKLASS, D. P. O'NEILL, P. PALMIERI, D. PENG, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, T. SHIOZAKI, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON, M. WANG e M. WELBORN, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs.
- [42] J. ZHENG, J. L. BAO, S. ZHANG, J. C. CORCHADO, R. MEANA-PAÑEDA, Y. CHUANG, E. L. COITIÑO, B. A. ELLINGSON e D. G. TRUHLAR, *Gaussrate 17*, 2017.
- [43] 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, A. JACKELS, C. F. AND FERNANDEZ RAMOS, B. A. ELLINGSON, V. S.

MELISSAS, I. VILLÀ, J. 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, 2017.

[44] D. A. GOOD e J. S. FRANCISCO, *The Journal of Physical Chemistry A* **106**, 1733 (2002).

[45] R. F. CURL, *The Journal of Chemical Physics* **30**, 1529 (1959).