



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

MAIARA OLIVEIRA PASSOS

REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA
ENVOLVENDO CETONAS ALIFÁTICAS: UMA AVALIAÇÃO
SISTEMÁTICA DA FLEXIBILIDADE CONFORMACIONAL E
DA ANARMONICIDADE TORCIONAL

Salvador

2023

MAIARA OLIVEIRA PASSOS

REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA
ENVOLVENDO CETONAS ALIFÁTICAS: UMA AVALIAÇÃO
SISTEMÁTICA DA FLEXIBILIDADE CONFORMACIONAL E
DA ANARMONICIDADE TORCIONAL

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Salvador

2023

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

Oliveira Passos, Maiara

Reações de transferência protônica envolvendo cetonas alifáticas: uma avaliação sistemática da flexibilidade conformacional e da anarmonicidade torcional. / Maiara Oliveira Passos. -- Salvador, 2023.

151 f. : il

Orientador: Tiago Vinicius Alves.

Tese (Doutorado - Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2023.

1. Química Computacional. 2. Cinética Química. 3. Reações de Combustão. 4. Constantes de Velocidade. 5. Anarmonicidade. I. Vinicius Alves, Tiago. II. Título.



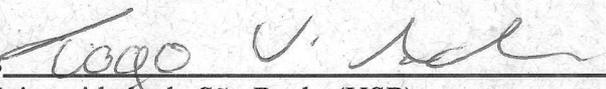
TERMO DE APROVAÇÃO

MAIARA OLIVEIRA PASSOS

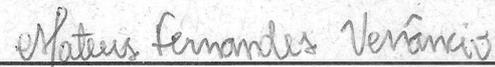
REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA ENVOLVENDO CETONAS
ALIFÁTICAS: UMA AVALIAÇÃO SISTEMÁTICA DA FLEXIBILIDADE
CONFORMACIONAL E DA ANARMONICIDADE TORCIONAL

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

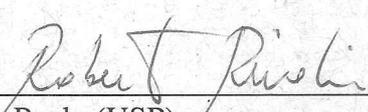
Prof. Dr. Tiago Vinícius Alves


Doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

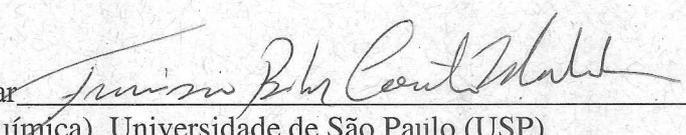
Prof. Dr. Mateus Fernandes Venancio


Doutorado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
Universidade Federal da Bahia

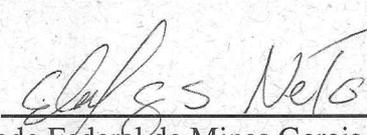
Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno


Doutorado em Física pela Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Francisco Correto Bolivar


Doutorado em Química (Físico-Química), Universidade de São Paulo (USP)
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Prof. Dr. Eliel Gomes da Silva Neto


Doutorado em Física pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 25 de agosto de 2023.

A

Mim, por chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador o Prof. Dr. Tiago Vinicius 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, pelas conversas e por toda ajuda.

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

Às amigas que a pós-graduação trouxe Tamires e Tahyana, por ouvir me reclamar por horas seguidas e, por se certificarem que eu estava realmente estudando.

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 Doutorado e o apoio aos projetos de infraestrutura do grupo.

Faça.

Ou não faça.

Não existe a tentativa.

Mestre Yoda

PASSOS, M.O. **Reações de transferência protônica envolvendo cetonas alifáticas: uma avaliação sistemática da flexibilidade conformacional e da anarmonicidade torcional.** 2023. 146p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

RESUMO

Este trabalho propõe um estudo teórico das reações de transferência protônica em fase gasosa envolvendo cetonas alifáticas. Avaliou-se sistematicamente a flexibilidade conformacional e a anarmonicidade torcional dos reagentes e estados de transição envolvidos nas reações de abstração de hidrogênio por um radical H da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona. Foram utilizados métodos de estrutura eletrônica, especialmente a teoria do funcional da densidade, comparados com a teoria de *coupled-cluster*, para determinar as geometrias de equilíbrio, realizar a análise conformacional e para a obtenção das constantes de velocidade térmica. Além disso, aproximações cinéticas, derivadas da Teoria do Estado de Transição, foram utilizadas para determinar as constantes de velocidade térmica. Os efeitos quânticos de tunelamento também foram avaliados de acordo com o modelo de pequena curvatura. O conjunto funcional/base que apresentou o menor erro absoluto médio, sendo utilizado em todas as etapas do trabalho, foi o M06-2X/6-31+G(d,p). A busca conformacional resultou em 24, 64 e 22 conformêros para as reações envolvendo a 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona, respectivamente. Os resultados indicaram que a aproximação da Teoria do Estado de Transição de uma única estrutura (SS-TST), superestima as constantes de velocidade térmica, bem como a distribuição dos produtos. As estimativas cinéticas obtidas com a Teoria do Estado de Transição Multicaminhos com a correção da anarmonicidade torcional apresentam a descrição cinética mais acurada para este conjunto de reações, apresentando, portanto, os resultados mais confiáveis.

Palavras-chave: Química Computacional, Cinética Química, Reações de Combustão, Constantes de Velocidade, Anarmonicidade.

PASSOS, M.O. **Protonic transfer reactions involving aliphatic ketones: a systematic evaluation of conformational flexibility and torsional anharmonicity.** 2023. 146p. Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

ABSTRACT

This work proposes a theoretical study on protonic transfer reactions in the gas phase involving aliphatic ketones. The conformational flexibility and torsional anharmonicity were systematically evaluated for reactants and transition states associated with the hydrogen abstraction reactions from 2-butanone, 2-pentanone, and 3-penten-2-one by an H radical. Electronic structural methods, especially the density functional theory in comparison with the coupled-cluster method, were used to obtain the equilibrium geometries, conformational analysis, and the thermal rate constants determination. Furthermore, kinetics approximations derived from the Transition State Theory were used for thermal rate constants obtentions. Quantum effects were evaluated according to the small-curvature tunneling model. The set of functional/basis that showed the less mean absolute error was M06-2X/6-31+G(d,p). The conformational search has as a result 24, 64, and 22 conformers for the reactions involving the 2-butanone, 2-pentanone, and 3-penten-2-one, respectively. The results for the thermal rate constants indicate that the Single Structure Transition State Theory (SS-TST) overestimated all the thermal rate constants as well as the product branching ratio. The estimations obtained with the Multipath Transition State Theory including the corrections from the anharmonicity due to the torsional modes, represent the more accurate kinetic description for the studied reactions, therefore representing the most reliable results.

Key-words: Computational Chemistry, Chemical Kinetics, Combustion Reactions, Rate Constants, Anharmonicity.

Lista de Abreviaturas

2B 2-butanona

2P 2-pentanona

3P2 3-penten-2-ona

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

EAM Erro Absoluto Médio

GGA *Generalized Gradient Approximation* - Aproximação do Gradiente Generalizado

GT *Generalized Transition State* - Estado de Transição Generalizado

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

HF *Hartree-Fock*

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

LDA *Local Density Approximation* - Aproximação da Densidade Local

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

MEP *Minimum Energy Path* - Caminho de Energia Mínima

MP *Multipath* - Multicaminhos

MS *Multistructural* - Multiestrutural

MS-T(C) *Multistructural Torsional Anharmonicity Method* - Método Multiestrutural
com Anarmonicidade Torcional

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

SS *Single Structure* - Estrutura Única

STO *Slater-type Orbitals* - Orbitais Tipo Slater

TS *Transition State* - Estado de Transição

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

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

Lista de Figuras

1.1	Representação tridimensional dos sítios de abstração de hidrogênio do <i>n</i> -pentano, 2-butanona (2B) e 2-pentanona (2P).	27
1.2	Representação esquemática do fluxo de reação para as abstrações de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona.	30
3.1	Fluxograma dos processos de busca e reotimização implementados no TorsiFlex.	62
3.2	Representação tridimensional da definição dos ângulos diedros da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona e seus respectivos estados de transição. Utilizados na busca conformacional.	63
3.3	Erro absoluto médio (EAM3), em kcal/mol, obtidos através de cálculos <i>single-point</i> e com CCSD(T)/CBS _(D-T) como <i>benchmark</i> . Completamente opaco, 75% e 35% de transparência corresponde as abstrações da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona, respectivamente.	70
3.4	Confôrmeros distinguíveis encontrados através das torções dos ângulos diedros dos pontos estacionários gerados pelas reações (2B-R1 _{α'})-(2B-R3 _β). As diferenças energéticas são listadas na Tabela 3.7.	74
3.5	Confôrmeros distinguíveis encontrados através das torções dos ângulos diedros dos pontos estacionários gerados pelas reações (2P-R1 _{α'})-(2P-R4 _γ). As diferenças energéticas são listadas na Tabela 3.8.	76
3.6	Confôrmeros distinguíveis encontrados através das torções dos ângulos diedros dos pontos estacionários gerados pelas reações (3P2-R1 _{α'})-(3P2-R4 _γ). As diferenças energéticas são listadas na Tabela 3.9.	78

- 3.7 Coeficientes de transmissão semiclássico individuais (κ_i^{SCT}) para os canais conformacionais de 2B-CRC1-2B-CRC4 das reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona. 83
- 3.8 Coeficientes de transmissão semiclássico individuais (κ_i^{SCT}) para os canais conformacionais de 2B-CRC1-2B-CRC4 das reações de abstração de hidrogênio da 3-penten-2-ona. 84
- 3.9 Coeficientes de transmissão semiclássico individuais (κ_i^{SCT}) para os canais conformacionais de 2P-CRC1-2P-CRC6 das reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona. 85
- 3.10 Coeficientes de tunelamento (κ_i^{SCT}) para os caminhos individuais de menor energia, correspondentes as abstrações no (a) carbono α' e (b) carbono α das reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona. 90
- 3.11 Coeficientes de tunelamento (κ_i^{SCT}) para os caminhos individuais de menor energia correspondentes as abstrações no (a) carbono β das reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona e 3-penten-2-ona e (b) no carbono β , da 2-butanona e, as abstrações no carbono γ das reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona e 3-penten-2-ona. 91
- 3.12 Valores médios entre os efeitos de tunelamento e recuzamento, $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$, em escala logarítima, para cada um dos CRC's envolvidos nas reações de abstração de hidrogênio da (a) 2-butanona, (b) 2-pentanona e (c) 3-penten-2-ona. 93
- 3.13 Razão entre as funções de partição total anarmônicas, MS-T(C), e harmônicas, MS-HO para reagentes e caminhos reacionais correspondentes da (a) 2-butanona, (b) 2-pentanona e (c) 3-penten-2-ona. 95
- 3.14 Fatores multiplicativos ($F^{MS-T(C)}$) para a inclusão dos efeitos de anarmonicidade torcional nas reações de abstração de hidrogênio (R1 $_{\alpha'}$) - (R3 $_{\beta}$) da (a) 2-butanona, (R1 $_{\alpha'}$)-(R4 $_{\gamma}$) da (b) 2-pentanona e (c) 3-penten-2-ona . 96

- 3.15 Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) para a reação (2B-R1 $_{\alpha'}$), obtidas com diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. 101
- 3.16 Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) para a reação (2B-R2 $_{\alpha}$), obtidas com diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. 101
- 3.17 Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) para a reação (2B-R3 $_{\beta}$), obtidas com diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. 102
- 3.18 Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) totais para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) para a reação de abstração de hidrogênio 2-butanona + H. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. 103
- 3.19 Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) totais para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) para a reação de abstração de hidrogênio 2-pentanona + H. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. 108
- 3.20 Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) totais para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) para a reação de abstração de hidrogênio 3-penten-2-ona + H. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados. 113

- 3.21 Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade anarmônicas totais dentro da aproximação MP-CVT/SCT(Anar.), obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p), para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona. 114
- 3.22 Contribuição percentual de cada confômero em (a) 2B-CRC1, (b) 2B-CRC2/CRC4 e (c) 2B-CRC3, para as constantes de velocidade térmica de abstração de hidrogênio (2B-R1 $_{\alpha'}$)-(2B-R3 $_{\beta}$). 115
- 3.23 Razão entre as funções de partição totais de cada confômero do estado de transição com relação ao confômero mais estável da 2-butanona (a) 2B-CRC1, (b) 2B-CRC2/CRC4 e (c) 2B-CRC3. 117
- 3.24 Contribuição percentual de cada confômero em (a) 2P-CRC1, (b) 2P-CRC2/CRC5, (c) 2P-CRC3/CRC6 e (d) 2P-CRC4, para as constantes de velocidade térmica de abstração de hidrogênio (2P-R1 $_{\alpha'}$)-(2P-R4 $_{\gamma}$). 118
- 3.25 Razão entre as funções de partição totais de cada confômero do estado de transição com relação ao confômero mais estável da 2-pentanona (a) 2P-CRC1, (b) 2P-CRC2/CRC5, (c) 2P-CRC3/CRC6 e (d) 2P-CRC4. 120
- 3.26 Contribuição percentual de cada confômero em (a) 3P2-CRC1, (b) 3P2-CRC2, (c) 3P2-CRC3 e (d) 3P2-CRC4, para as constantes de velocidade térmica de abstração de hidrogênio (3P2-R1 $_{\alpha'}$)-(3P2-R4 $_{\gamma}$) 123
- 3.27 Razão entre as funções de partição totais de cada confômero do estado de transição com relação ao confômero mais estável da 3-penten-2-ona (a) 3P2-CRC1, (b) 3P2-CRC2, (c) 3P2-CRC3 e (d) 3P2-CRC4. 124
- 3.28 Distribuição dos produtos obtidos a partir das simulações de cinética de Monte Carlo, para a reação da 2-butanona + H, utilizando as constantes de velocidade térmica obtidas com as aproximações SS-TST (Har.), SS-CVT/SCT(Har.), MP-CVT/SCT(Har.) e MP-CVT/SCT(Anar.). 129

3.29	Distribuição dos produtos para as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$)-(2B-R3 $_{\beta}$) da 2-butanona obtidas neste trabalho com a aproximação anarmônica MP-CVT/SCT e obtidas por Serinyel <i>et al.</i> , Thion <i>et al.</i> e Kopp <i>et al.</i> a 800 K (esquerda) e 1700 K (direita)	130
3.30	Distribuição dos produtos obtidos a partir das simulações de cinética de Monte Carlo, para a reação da 2-pentanona + H, utilizando as constantes de velocidade térmica obtidas com as aproximações SS-TST (Har.), SS-CVT/SCT(Har.), MP-CVT/SCT(Har.) e MP-CVT/SCT(Anar.).	131
3.31	Distribuição de formação dos produtos para as reações de abstração de hidrogênio (2P-R1 $_{\alpha'}$)-(2P-R4 $_{\gamma}$) obtidas neste trabalho com a aproximação anarmônica MP-CVT/SCT e através dos modelos desenvolvidos por Fenard <i>et al.</i> , Pieper <i>et al.</i> , Lin <i>et al.</i> e Kang <i>et al.</i> a 700 K (esquerda) e 1200 K (direita).	132
3.32	Distribuição dos produtos obtidos a partir das simulações de cinética de Monte Carlo, para a reação da 3-penten-2-ona + H, utilizando as constantes de velocidade térmica obtidas com as aproximações SS-TST (Har.), SS-CVT/SCT(Har.), MP-CVT/SCT(Har.) e MP-CVT/SCT(Anar.).	133

Lista de Tabelas

2.1	Composição das bases de Pople em termos de funções primitivas e contraídas.	41
2.2	Composição em termos de funções de base primitivas e contraídas para os conjuntos de base consistentes na correlação	42
2.3	Funções difusas adicionais às bases consistentes na correlação.	43
3.1	Altura de barreira clássica, para a reação direta (V_f^\ddagger), reversa (V_b^\ddagger), e as energias (ΔE) para as reações de abstração da 2-butanona. Todas as energias estão em kcal/mol.	67
3.2	Barreira clássica da reação direta (V_f^\ddagger), barreira clássica da reação reversa (V_b^\ddagger) e as energias (ΔE) para as reações de abstração da 2-pentanona. Todas as energias estão em kcal/mol.	68
3.3	Barreira clássica da reação direta (V_f^\ddagger), barreira clássica da reação reversa (V_b^\ddagger) e as energias (ΔE) para as reações de abstração da 3-penten-2-ona. Todas as energias estão em kcal/mol.	69
3.4	Altura da barreira clássica para as reações direta, calculadas entre os confôrmeros mais estáveis da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona e estados de transição correspondentes a estas reações, no nível M06-2X/6-31+G(d,p) (V_{DFT}^\ddagger) e no nível CCSD(T)/CBS _{D-T} ($V_{\text{CCSD(T)}}^\ddagger$). Todos os valores estão em kcal/mol.	70
3.5	Ângulos diedros incluídos, variação, em graus, para os ângulos de rotação, o número de estruturas da busca sistemática (K_1), o número de estruturas da busca estocástica (K_2), estruturas finais encontradas em <i>low-level</i> (J_{LL}) e estruturas obtidas após a reotimização em <i>high-level</i> (J_{HL}).	72
3.6	Nomenclatura de acordo com valor, em graus, para os ângulos diedros. . .	73

- 3.7 Confôrmeros de mais baixa energia para a 2-butanona e os caminhos reacionais correspondentes 2B-CRC1-2B-CRC4, ângulos diedros e a diferença de energia entre eles. Todos os valores encontram-se em kcal/mol. Os enântiômeros conformacionais foram omitidos. 73
- 3.8 Confôrmeros de mais baixa energia para a 2-pentanona e os caminhos reacionais correspondentes 2P-CRC1-2P-CRC6, ângulos diedros e a diferença de energia entre eles. Todos os valores encontram-se em kcal/mol. Os enântiômeros conformacionais foram omitidos. 75
- 3.9 Confôrmeros de mais baixa energia para a 3-penten-2-ona e os caminhos reacionais correspondentes 3P2-CRC1-3P2-CRC4, ângulos diedros e a diferença de energia entre eles. Todos os valores encontram-se em kcal/mol. Os enântiômeros conformacionais foram omitidos. 77
- 3.10 Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 2B-CRC1-2B-CRC4 para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, pelo radical H. 81
- 3.11 Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 2P-CRC1 e 2P-CRC2/2P-CRC5 para as reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona, pelo radical H. 81
- 3.12 Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 2P-CRC3/2P-CRC6 e 2P-CRC4 para as reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona, pelo radical H. 82
- 3.13 Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 3P2-CRC1-3P2-CRC4 para as reações de abstração de hidrogênio da 3-penten-2-ona, pelo radical H. 82
- 3.14 Energia representativa do tunelamento (RTE) a 250 K e o ponto máximo da energia vibracional adiabática para as curvas de potencial adiabáticas do estado fundamental para todos os caminhos de CRC1-CRC4 para as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$) - (2B-R3 $_{\beta}$). Todos os valores estão em kcal/mol. 87

- 3.15 Energia representativa do tunelamento (RTE) a 250 K e o ponto máximo da energia vibracional adiabática para as curvas de potencial adiabáticas do estado fundamental para todos os caminhos de 3P2-CRC1-3P2-CRC4 para as reações (3P2-R1 $_{\alpha'}$) - (3P2-R4 $_{\gamma}$). Todos os valores estão em kcal/mol. 88
- 3.16 Energia representativa do tunelamento (RTE) a 250 K e o ponto máximo da energia vibracional adiabática para as curvas de potencial adiabáticas do estado fundamental para todos os caminhos de 2P-CRC1-2P-CRC6 para as reações (2P-R1 $_{\alpha'}$) - (2P-R4 $_{\gamma}$). Todos os valores estão em kcal/mol. . . . 89
- 3.17 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2B-R1 $_{\alpha'}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 98
- 3.18 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2B-R2 $_{\alpha}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 98
- 3.19 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2B-R3 $_{\beta}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 99
- 3.20 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R1 $_{\alpha'}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 105

- 3.21 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R2 $_{\alpha}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 105
- 3.22 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R3 $_{\beta}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 106
- 3.23 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R4 $_{\gamma}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 106
- 3.24 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R1 $_{\alpha'}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 109
- 3.25 Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R2 $_{\alpha}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses. 110

3.26	Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R3 β), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹ . Potência de 10 entre parênteses.	110
3.27	Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R4 γ), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹ . Potência de 10 entre parênteses.	111
3.28	Parâmetros do ajuste de Arrhenius para as constantes de velocidade térmica MP-CVT/SCT(Anar.), para as reações de abstração de hidrogênio 2-butanona + H, 2-pentanona + H e 3-penten-2-ona + H, incluindo as correções para a anarmonicidade torcional.	126
3.29	Energias de ativação em, kcal/mol, para a reação de abstração de hidrogênio 2-butanona + H.	127
3.30	Energias de ativação, em kcal/mol, para a reação de abstração de hidrogênio 2-pentanona + H.	127
3.31	Energias de ativação, em kcal/mol, para a reação de abstração de hidrogênio 3-penten-2-ona + H.	127

Sumário

1	Introdução	22
2	Fundamentos Teóricos	32
2.1	Métodos de Estrutura Eletrônica	32
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	33
2.1.2	Método de Hartree-Fock	35
2.1.3	Bases Atômicas	38
2.1.4	Método <i>Coupled-Cluster</i>	43
2.1.5	Teoria do Funcional de Densidade	46
2.2	Métodos de Cinética Química	51
2.2.1	Teoria do Estado de Transição	52
3	Resultados e Discussão	60
3.1	Detalhes Computacionais	60
3.2	Energética e Acurácia do Modelo de Estrutura Eletrônica	65
3.3	Análise Conformacional	71
3.4	Cinética e Dinâmica Química	78
3.4.1	Efeitos de Recruzamento (Variacional)	78
3.4.2	Efeitos de Tunelamento Quântico	83
3.4.3	Anarmonicidade Torcional	94
3.4.4	Constantes de Velocidade Térmica	97
3.4.5	Avaliação Sistemática da Contribuição Conformacional para a Constante de Velocidade	114
3.4.6	Parâmetros de Arrhenius e Energias de Ativação	125

3.4.7 Distribuição dos Produtos	128
4 Conclusões	136
Referências Bibliográficas	143

Capítulo 1

Introdução

A busca por fontes renováveis de combustíveis que possam atuar como substituintes aos combustíveis fósseis, tanto no sentido da viabilidade para utilização contínua, quanto no sentido da redução da emissão de material particulado e, espécies orgânicas e inorgânicas prejudiciais a atmosfera (NO_x , SO_x e CO_x) tem crescido ao longo dos anos [1, 2]. Atualmente, a maior atenção é voltada para o uso e desenvolvimento de biocombustíveis.

O termo biocombustível é comumente associado ao biodiesel, uma mistura composta de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos, majoritariamente, a partir de biomassa. O seu emprego como fonte energética é amplo e abrange áreas que vão desde a aviação e transporte terrestre, quanto ao uso como fonte de geração de energia elétrica [3]. No Brasil, desde 2016, com o estabelecimento da Lei nº 13.263, que prevê a adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel comercial [4], há um crescimento tanto da produção, quanto do consumo de combustíveis oriundos da biomassa. Em 2021, por exemplo, a produção de biodiesel no país cresceu cerca de 5,2%, em relação ao ano anterior, de acordo com o Balanço Energético Nacional [5].

Os diferentes biocombustíveis podem ser obtidos a partir da biomassa, por processos biológicos, físicos e térmicos. A obtenção de biomassa por via biológica, ocorre com o auxílio de microorganismos que produzem enzimas capazes de degradar a estrutura lignocelulósica, alterando significativamente as características químicas e físicas da biomassa. Além disso, este processo é considerado como um método ambientalmente menos nocivo. Já os processos físicos de tratamento da biomassa tem como principal objetivo a redu-

ção da dimensão das partículas, aumentando sua superfície de contato para um posterior tratamento físico-químico, como por exemplo a hidrólise ou a oxidação por via úmida da hemicelulose.

Por fim, o tratamento térmico da biomassa compreende uma série de outros processos como: a torrefação, realizada a temperaturas entre 230 - 300°C, para a melhora de características da matéria prima, como valor energético, durabilidade e resistência. O processamento hidrotérmico, que ocorre na faixa de temperaturas de 250 - 375°C, para a geração de radicais livres e uma matéria-prima mais densa em energia. A gasificação, que lida com a combustão incompleta da biomassa, a temperaturas acima de 800°C, e dá origem a gases combustíveis como CH₄ e H₂, de altos valores para a indústria química e de produção de eletricidade ou calor. Por outro lado, a combustão, utiliza o ar como oxidante, na faixa de temperaturas entre 800 - 1000°C, e produz energia em forma de calor, para ser utilizada na eletricidade e como força mecânica para equipamentos como geradores e turbinas. E, a pirólise, que, por sua vez, desintegra as ligações químicas utilizando energia térmica para a produção de bio-óleos [6].

Como a biomassa é formada majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina, com frações menores de compostos orgânicos e inorgânicos, o seu tratamento térmico é responsável por emitir na atmosfera espécies como ácidos, aldeídos, cetonas e compostos fenólicos [7], considerados como poluentes atmosféricos. Dessa forma, a compreensão dos mecanismos de oxidação dos principais elementos que compõem a química da biomassa torna-se importante na busca por uma nova geração de biocombustíveis [3].

Uma visão geral da composição da fase orgânica e inorgânica da biomassa foi conduzida por Vassilev e colaboradores [8], utilizando 93 tipos diferentes de biomassa, agrupadas de acordo com a origem (madeira, agricultura, aquática, restos humanos ou animais, resíduos industriais e mistura entre biomassas), a composição de fase (orgânica, inorgânica e fluída) e origem da fonte (natural ou antropogênica). Neste estudo, observou-se que a obtenção de cetonas a partir da biomassa ocorria, principalmente, da matéria orgânica. Seja proveniente de hidrocarbonetos alifáticos oxigenados, como os carboidratos, hidrocarbonetos aromáticos oxigenados, como os taninos ou a partir da formação direta sem

originar-se da decomposição de outras espécies.

As cetonas são consideradas como compostos orgânicos voláteis, e são um dos mais comuns poluentes atmosféricos. Um dos principais caminhos para a remoção das cetonas do ambiente correspondem às reações de abstração de hidrogênio por radicais OH, H, HO₂, dentre outros [9,10]. Apesar da importância na determinação de parâmetros cinéticos para reações, e da presença de estudos envolvendo a propanona [11–15] e 3-pentanona [16–18], bem estabelecidos, ainda pouco se sabe sobre os dados cinéticos de outras cetonas.

Para a 2-butanona, por exemplo, estudos anteriores tiveram como foco a construção e a validação de modelos para o seu mecanismo de combustão. Em um estudo experimental, Tranter e Walker [19] realizaram a determinação das constantes de velocidade térmica da abstração de hidrogênio da propanona, 2-butanona e 3-pentanona pelos radicais H e OH a 753 K. Neste estudo, os autores utilizaram um tubo reacional completamente vedado inserido em um forno elétrico e, conectado a um bulbo, para a mistura de gases, a partir de uma junta de vidro. Após serem misturadas, pequenas concentrações (0,024% de cada cetona) eram transferidas para um tubo reacional de 20 cm, através de um capilar de boro de 2 mm [20]. A temperatura ao longo dos tubos reacionais foi mantida constante e na faixa de 0 - 1 °C. Cada análise cinética foi realizada individualmente para as cetonas de interesse, com o auxílio da cromatografia gasosa para a obtenção das taxas relativas de consumo, de acordo com a variação na concentração gasosa cetona + H₂. A variação da pressão do sistema foi medida em relação a reação $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Como principais resultados para 2-butanona, os autores obtiveram a formação percentual dos radicais H₂CCOCH₂CH₃, H₃CCOCHCH₃, H₃CCOCH₂CH₂ correspondentes a 25%, 40% e 35%, respectivamente, tanto para o ataque pelo radical OH, quanto pelo radical H. As constantes de velocidade térmica obtidas neste estudo corresponderam a $k = 1,19 \times 10^{-12}$ e $5,25 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para as abstrações por H e OH, respectivamente. Além disso, os autores também obtiveram a formação de CO, C₂H₄, CH₄, HCHO e CH₃CHO como produtos majoritários iniciais, junto com pequenas porções de CH₃OH e vinil cetona, indicando que os caminhos reacionais que levam a fragmentação da 2-butanona são dominantes.

Em um outro estudo experimental, Serinyel e colaboradores [18] realizaram medidas relativas ao atraso da ignição da 2-butanona, utilizando um tubo de choque de 6,22 m e diâmetro de 10,24 cm, separado por um diafragma de policarbonato. As medidas foram realizadas a uma pressão de 1 atm, dentro da faixa de temperaturas 1250 - 1850 K. As concentrações diluídas utilizadas continham 1,0%, 1,5% e 2,0% de 2-butanona em gás argônio. O hélio foi utilizado como gás de arraste na realização das medidas. Além disso, foi proposto um submecanismo para esta combustão contendo 234 espécies e 1369 reações reversíveis. As constantes de velocidade térmica, no limite de altas pressões, foram tratadas com o uso da aproximação quântica de Rice-Ramsperger Kassel (*Quantum Rice-Ramsperger Kassel* - QRRK), permitindo a obtenção das expressões para as constantes de velocidade das reações contidas no mecanismo. Para as reações de abstração de hidrogênio a partir dos carbonos α e β , os parâmetros cinéticos foram estimados com base na recomendação de Orme *et al.* [21], através de uma analogia com as reações envolvendo a acetona. Por fim, os autores realizaram uma comparação entre o tempo de ignição da 2-butanona e da acetona.

Como principais resultados, os autores obtiveram que a formação percentual do radical, $\text{H}_2\text{CCOCH}_2\text{CH}_3$, foi maior quando o fluxo da mistura gasosa era menor, correspondendo a 19,7%. Para os demais radicais, $\text{H}_3\text{CCOCHCH}_3$, $\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CH}_2$, a maior porcentagem de formação ocorreu quando o fluxo gasoso era maior, correspondendo a 20,3% e 3,5%, respectivamente. Além disso, foi observado que a 2-butanona é muito mais reativa comparativamente a acetona, sob condições experimentais similares. Isto ocorre devido a formação de radicais etílicos mais reativos que os radicais metílicos formados pela acetona.

Em uma investigação posterior, Thion *et al.* [22], desenvolveram um mecanismo cinético para a oxidação da 2-butanona, que combinou medidas experimentais e cálculos teóricos. As medidas experimentais foram realizadas utilizando um reator a jato, que foi aquecido a temperaturas de até 1250 K e, pressurizado a 10 atm. O combustível líquido foi injetado utilizando um equipamento de cromatografia líquida com um sistema de vaporização. A mistura do combustível + N_2 foi conduzida ao reator através de um tubo capilar de quartzo, contendo um fluxo oxidante composto por nitrogênio e oxigênio.

Após a passagem pelo reator, as amostras foram analisadas utilizando a técnica espectroscopia na região do infravermelho. Os cálculos teóricos neste estudo foram realizados com o objetivo de elucidar os caminhos de oxidação e decomposição da 2-butanona em seus radicais. As otimizações de geometria dos pontos estacionários foram realizadas no nível de teoria MP2/aug-cc-pVDZ, seguido de um refinamento energético empregando um método composto (G3). As frequências vibracionais harmônicas foram escalonadas por um fator de 0,959. As constantes de velocidade térmica para as abstrações de hidrogênio foram obtidas utilizando a teoria do estado de transição convencional, com as correções de tunelamento unidimensional de Eckart. As correções anarmônicas usando um modelo do rotor rígido também foram incluídas. O mecanismo proposto é composto por 142 espécies envolvidas e um total de 1078 reações químicas.

Neste estudo, foi observado um número limitado de espécies intermediárias, sendo que as principais foram o etileno, hidrogênio, metano, formaldeído, acetaldeído e metil vinil cetona. A formação dos radicais $\text{H}_2\text{CCOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{CCOCHCH}_3$, $\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CH}_2$, correspondeu a 25%, 49% e 25%, na temperatura de oxidação de 950 K. As constantes de velocidade térmica totais obtidas neste estudo, para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona pelo radical H, diferem em um fator de dois quando comparado às determinações experimentais realizadas por Serinyel *et al.* e, em boa concordância com as determinações experimentais obtidas por Tranter e Walker.

Por fim, em um estudo teórico, Kopp e colaboradores [23] determinaram as constantes de velocidade térmica para as reações da 2-butanona + H, e as isomerizações subsequentes, numa faixa de temperaturas de 500 - 2000 K. Neste trabalho, foi empregado a teoria do estado de transição convencional. As frequências vibracionais e as energias do ponto zero, foram obtidas no nível de teoria MP2/6-311G(d,p). As rotações internas foram tratadas utilizando a aproximação do rotor-rígido unidimensional. As reações de isomerização foram obtidas de acordo com a aproximação RRKM, com a energia de transferência e frequência de colisão modelada de acordo com Cartensen e Dean [24]. O parâmetro de Lennard-Jones utilizado foi o *terc*-C₄H₉Cl para o 2-butanonil [25] e argônio como gás de banho. Todas as constantes computadas neste trabalho diferiram em duas ordens de

ordem das estimativas anteriores.

Já para a 2-pentanona, alguns modelos cinéticos que objetivam a compreensão do mecanismo de oxidação foram recentemente construídos. Pieper *et al.* [26], propuseram um modelo para reações em altas temperaturas, composto por 520 espécies e 2960 reações. Neste estudo, as constantes de velocidade térmica para as reações de abstração da 2-pentanona foram estimadas por analogia às constantes obtidas para 2-butanona [22] e *n*-pentano [27]. Neste caso, para as abstrações de hidrogênio, por um átomo de hidrogênio, a partir carbonos α' e α , foram consideradas as constantes correspondentes para a 2-butanona e, para as abstrações nos carbonos β e γ , foram utilizadas as constantes dos carbonos 4 e 5 do *n*-pentano, Figura 1.1 (Modelo Pieper, daqui em diante). A termoquímica para a 2-pentanona e para os quatro radicais formados a partir das reações de abstração de hidrogênio foram estimadas a partir de cálculos *ab initio*, com as otimizações de geometria realizadas com o nível de teoria B3LYP/6-31G(2df,p). Neste estudo, foi obtido a fração molar das principais espécies formadas durante a combustão da 2-pentanona, tais como H_2 , H_2O , CO , O_2 , entre outras que encontram-se em excelente concordância com resultados experimentais anteriores. Além disso, foi obtido um fluxo de análise reacional da oxidação da 2-pentanona, indicando a formação percentual dos radicais $H_2CCOCH_2CH_2CH_3$, $H_3CCOCHCH_2CH_3$, $H_2CCOCH_2CHCH_3$ e $H_2CCOCH_2CH_2CH_2$ em 16,5%, 45,8%, 11,7% e 25,0%.

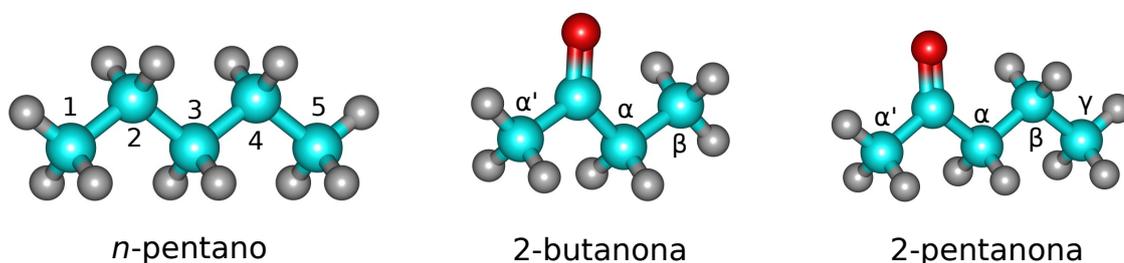


Figura 1.1: Representação tridimensional dos sítios de abstração de hidrogênio do *n*-pentano, 2-butanona (2B) e 2-pentanona (2P).

Fenard *et al.* [28] realizou um estudo experimental/teórico focando, principalmente,

no comportamento da 2 e 3-pentanona a baixas e altas temperaturas. Neste trabalho, medidas experimentais sobre o tempo de ignição e perfil da fração molar dos combustíveis, espécies intermediárias e produtos foram realizadas. Análises experimentais utilizando um reator atmosférico laminar acoplado a um espectrômetro de eletroionização, também foram realizadas para determinar a composição das espécies ao longo da oxidação das cetonas. Adicionalmente, os autores propuseram um modelo cinético para o mecanismo de oxidação destas duas cetonas também por analogias às constantes para 2-butanona e *n*-pentano. Para a 2-pentanona, diferentemente do modelo anterior, os autores consideraram as abstrações nos carbonos α' , α e γ , como equivalentes às abstrações da 2-butanona e, para a abstração no carbono β , as constantes para a abstração do carbono 2 análogo do *n*-pentano (Modelo Fenard, daqui em diante). As constantes de velocidade térmica utilizadas como base para estas abstrações foram as mesmas empregadas no modelo Pieper.

Como principais espécies intermediárias da oxidação da 2-pentanona, foram detectadas as espécies CO, H₂, etileno, metil ceteno, etil vinil cetona, metano e formaldeído. A formação de CO₂ e H₂O também foi observado a temperaturas acima de 975 K. Os autores também forneceram um fluxo de análise das etapas e espécies formadas ao longo do mecanismo de oxidação. Para as reações de abstração de hidrogênio, o percentual de formação dos radicais H₂CCOCH₂CH₂CH₃, H₃CCOCHCH₂CH₃, H₂CCOCH₂CHCH₃ e H₂CCOCH₂CH₂CH₂ foi de 9%, 32%, 39% e 14%, a 750 K, respectivamente. A altas temperaturas, o percentual de formação desses radicais correspondem a aproximadamente 16%, 30%, 17% e 13%.

Lin e colaboradores [29], realizaram determinações experimentais para a ignição da 2-pentanona. Nesta investigação, os autores construíram um modelo, baseado nos estudos anteriores desenvolvidos por Fenard e Pieper, para as reações de oxidação da 2-pentanona nos regimes de baixa e altas temperaturas (Modelo Lin, daqui em diante). As medidas experimentais do tempo de ignição, foram realizadas com o uso de um tubo de choque com 4 m, conectado a outro tubo de 8 m, com diâmetro interno de 100 mm, a partir de dois diafragmas de poliéster de diferentes espessuras. As medidas foram realizadas sob as pressões de 1 e 5 bar, e o tempo de ignição foi medido de acordo com o intervalo entre

a onda refletida e o início da ignição. Para a construção de um modelo cinético, foram consideradas as determinações em altas temperaturas obtidas por Pieper e, para o regime de baixas temperaturas, adaptadas do modelo de Fenard. Os resultados para a ignição, bem como os fatores pré-exponenciais para as 16 reações elementares do mecanismo de oxidação da 2-pentanona, foram ajustados a uma função Gaussiana, utilizando um algoritmo chamado *Bayesian* [30]. O fator de ajuste utilizado para os fatores pré-exponenciais foi definido como uma razão entre o fator pré-exponencial modificado e o fator original.

Os resultados a partir dos modelos modificados foram capazes de prever, com acurácia, o perfil de formação das espécies de acordo com a ignição da 2-pentanona, quando comparados a resultados experimentais. A 1250 K, os autores estimaram a formação dos radicais $\text{H}_2\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{CCOCHCH}_2\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{CCOCH}_2\text{CHCH}_3$ e $\text{H}_2\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ em 13,2%, 24,8%, 9,3% e 17,9%, respectivamente. Os autores também concluíram que a competição entre as reações de abstração de hidrogênio e as reações de decomposição, são fundamentais para o mecanismo de oxidação, em toda faixa de temperaturas.

Por fim, Kang *et al.* [31] investigou o mecanismo de oxidação da 2 e 3-pentanona, a baixas temperaturas, utilizando um reator a jato e uma máquina de compressão rápida. O experimento de oxidação utilizando o reator a jato foi realizado a uma pressão de 93,3 kPa, em uma faixa de temperaturas de 600 - 1000 K. O tempo de ignição foi medido utilizando-se um reator de compressão rápida, na faixa de temperaturas de 640 a 820 K, nas pressões de 15 e 25 bar. Neste estudo, também foi construído um modelo cinético para a 2 e 3-pentanona, considerando as constantes para os processos de abstrações de hidrogênio da 2-pentanona pelo radical H por analogia. Às constantes obtidas para as abstrações nos carbonos α' , α e β da 2-butanona e do carbono 5 do *n*-pentano (Modelo Kang, daqui em diante). As constantes de velocidade térmica utilizadas como base para estas abstrações foram as mesmas utilizadas no modelo Pieper. Neste estudo, os autores concluíram que a posição do grupo carbonila é responsável pela seletividade ao longo da oxidação das cetonas. Para 2-pentanona, foram observados a produção, em grandes quantidades de CH_4 , C_3H_6 , CH_3COCH_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. Por outro lado, para a 3-pentanona a produção de CH_3CHO foi majoritária, em ambos os experimentos.

Por fim, para a 3-penten-2-ona inúmeros estudos cinéticos para reações de abstração de hidrogênio em fase gasosa pelos radicais OH [32, 33], NO₃ [34, 35], Cl atômico [32] e O₃ [35–37] são relatados na literatura. Entretanto, nenhuma descrição cinética para as reações de abstração de hidrogênio por um átomo de hidrogênio foi realizada até o presente momento.

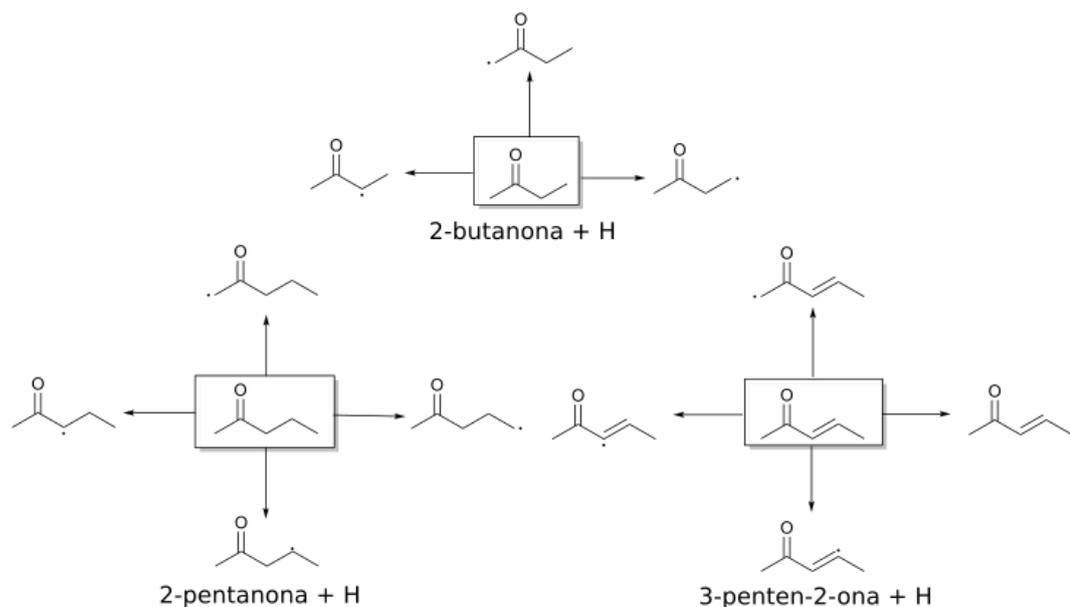


Figura 1.2: Representação esquemática do fluxo de reação para as abstrações de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona.

Com o objetivo de contribuir com o entendimento dos mecanismos de combustão dessas e, de outras cetonas alifáticas, este trabalho tem como principal objetivo a determinação das constantes de velocidade térmica para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona por um átomo de hidrogênio. Para isso, consideramos a influência da flexibilidade conformacional de reagentes e estados de transição, bem como a anarmonicidade associada às rotações internas. A incorporação completa desses efeitos na constante de velocidade estão implementadas na teoria do estado de transição de múltiplos caminhos (*Multipath Transition State Theory* - MP). Adicionalmente, incluiremos o efeito quântico de tunelamento, associado ao movimento da coordenada de reação, empregando modelos multidimensionais, que serão discutidos na próxima seção. Para as reações de abstração da 2-butanona, três possíveis sítios serão considerados gerando mais três possíveis caminhos reacionais, para a 2-pentanona foram considerados

quatro possíveis sítios de abstração e, para a 3-penten-2-ona, foram consideradas quatro possíveis abstrações, representadas no esquema da Figura 1.2.

Muito embora tenha-se conhecimento de alguns parâmetros cinéticos para as reações propostas, o principal objetivo desta tese de doutorado, além de fornecer dados acurados para essas reações propostas, é compreender a magnitude das diferentes contribuições para a estimativa das constantes de velocidade térmica para as reações propostas.

Esta tese de doutorado 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 os resultados para os cálculos de estrutura eletrônica e buscas conformacionais dos pontos de mínimo e estados de transição envolvidos nas reações de transferência protônica. Uma discussão detalhada sobre a cinética e as distribuições dos produtos formados das reações investigadas, também será apresentada. Por fim, a seção de Conclusão sintetiza os principais resultados deste estudo.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão destacados os principais conceitos referentes aos modelos teóricos utilizados para a resolução do problema proposto por este estudo. Inicialmente, serão apresentados os métodos de química quântica computacional, utilizados na obtenção dos resultados para os cálculos de estrutura eletrônica. Em seguida, o formalismo das diferentes aproximações de cinética e dinâmica química, utilizadas para o tratamento e interpretação das constantes de velocidade térmica será apresentado.

2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

A mecânica quântica surge em 1900 quando Max Planck introduz a hipótese da quantização da energia buscando explicar o comportamento da radiação do corpo negro, contudo, a verdadeira quebra de paradigma ocorre em 1926, com a apresentação da equação de onda, proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger [38]. A solução da equação proposta por Schrödinger, independente do tempo, é capaz de fornecer uma descrição completa de grande parte dos sistemas atômicos e/ou moleculares. Essa solução ficou conhecida como função de onda do estado estacionário (*stationary-state wave function*), ou independente do tempo, e pode ser obtida através da resolução da equação de autovalores:

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

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ a função de onda e E a energia total do sistema [39].

Embora a mecânica quântica tenha sido amplamente desenvolvida ao longo dos anos, a equação de Schrödinger é capaz apenas de fornecer a solução exata para sistemas atômicos ou moleculares contendo apenas um elétron. Para sistemas maiores e, conseqüentemente mais complexos, o desenvolvimento de métodos aproximados que forneçam soluções próximas a equação proposta por Schrödinger, é o maior desafio para os teóricos. Alguns desses métodos e aproximações serão discutidos de maneira sucinta neste capítulo.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Um sistema molecular hipotético constituído de N -elétrons e M -núcleos pode ser descrito por um operador Hamiltoniano, quando desconsiderado 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 em unidades atômicas, Z_A o número atômico do núcleo A , $|\vec{R}_B - \vec{R}_A|$ a distância entre os núcleos A e B , $|\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ a distância entre o i -ésimo elétron e o núcleo A , $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ a distância entre o elétron i e o elétron j e, os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 correspondem às diferenciais com relação as coordenadas dos N -elétrons e M -núcleos, respectivamente [40].

Analisando a Eq.(2.2), nota-se que uma separação de seus termos pode ser realizada. Dessa forma, é possível atribuir que o primeiro e o segundo termo representam a energia cinética do sistema associada aos elétrons e núcleos, respectivamente, o terceiro termo representa a atração Coulômbica existente entre o núcleo e o i -ésimo elétron. Os dois últimos termos representam as forças repulsivas entre os elétrons e os núcleos, respectivamente. Assim, é possível representar 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, o Hamiltoniano total do sistema pode ser reescrito como:

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

Como os núcleos atômicos são consideravelmente mais pesados que os elétrons, é possível assumir que o seu movimento é mais lento, e portanto, uma boa aproximação é considerar que o movimento dos elétrons ocorre dentro de um campo com um núcleo fixo, o que permite que a energia cinética associada ao movimento nuclear seja negligenciada, e a repulsão entre os núcleos possa ser considerada constante no Hamiltoniano. Em termos matemáticos, é possível efetuar uma separação de variáveis considerando a função de onda total como um produto entre as funções de onda eletrônica e nuclear:

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

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

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

A resolução da equação de Schrödinger contendo o Hamiltoniano eletrônico irá depender explicitamente das coordenadas eletrônicas, associadas a uma dependência pa-

ramétrica das coordenadas nucleares, uma vez que, para diferentes arranjos nucleares haverá um função de onda diferente para as coordenadas eletrônicas. Dessa maneira, o Hamiltoniano eletrônico é descrito por:

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

Solucionando o problema eletrônico utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer é possível construir uma superfície de energia potencial (SEP), em que ocorre o movimento nuclear, tornando possível a descrição das vibrações, das rotações e das translações de um sistema molecular [40].

2.1.2 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF) é um dos mais populares, por ser capaz de fornecer uma boa solução aproximada para o problema de muitos elétrons, além de servir como ponto de partida para outros modelos de estrutura eletrônica, capazes de fornecer resultados mais acurados [41]. A primeira consideração é escrever a função de onda na forma de um determinante (determinante de Slater), em que o princípio da anti-simetria da função de onda eletrônica é mantido. Dessa forma, a função de onda para um sistema eletrônico composto por N -elétrons, pode ser escrita por:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a(x_1) & \chi_b(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_a(x_2) & \chi_b(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a(x_N) & \chi_b(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

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

São possíveis três formalismos distintos para a aproximação de HF. A primeira fornece soluções para sistemas de camada aberta, que não apresentam restrições aos orbitais moleculares, conhecida como Hartree-Fock não restrito (*unrestricted Hartree-Fock* - UHF). A segunda, que fornece soluções para sistemas com um número par de elétrons e estado

eletrônico de camada fechada, é conhecida com Hartree-Fock restrito (*restricted Hartree-Fock* - RHF). Por fim, a terceira forma, fornece soluções para sistemas de camada aberta, descrito por funções de onda restrita, é denominado Hartree-Fock restrito de camada aberta (*restricted open-shell Hartree-Fock* - ROHF). Para simplificação, será considerado nesta sessão apenas o formalismo restrito, em que cada elétron será associado a um spin α ou β e, as dependências com relação as partes espaciais e de spin dos spin-orbitais moleculares descritas por [41]:

$$\chi_N = \begin{cases} \chi_N(x_N) = \phi_p(r_N)\alpha(x_N) \\ \text{ou} \\ \chi_N(x_N) = \phi_p(r_N)\beta(x_N) \end{cases} \quad (2.13)$$

Assim, considerando o princípio variacional, o melhor conjunto de spin orbitais a ser adotado para a minimização da energia eletrônica, pode ser descrito como:

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.14)$$

em que h representa o operador dos elétrons dado por:

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

e os termos $\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle$ e $\langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle$ correspondendo as integrais de Coulomb (J) e de Troca (K), respectivamente:

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a(x_1)\chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(x_1)\chi_b(x_2) \rangle \quad (2.16)$$

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle = \langle \chi_a(x_1)\chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(x_1)\chi_a(x_2) \rangle \quad (2.17)$$

Mantendo-se o vínculo da ortonormalidade entre os orbitais, é possível obter a minimização através do uso da técnica matemática dos multiplicadores de Lagrange, que simplifica a solução do problema de uma equação de N -elétrons para um problema de

solução de N -equações de um elétron, conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$\hat{F}(x_i)\chi_a(x_i) = \varepsilon_a\chi_a(x_i) \quad (2.18)$$

em que ε_a é a energia dos spin-orbitais $\chi_a(x_i)$, e $\hat{F}(x_i)$ é chamado de operador de Fock, e é escrito como:

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

com (\hat{J}_b) e (\hat{K}_b) correspondendo aos operadores de Coulomb e Troca, respectivamente.

Em sistemas de camada fechada, estes operadores assumem a forma:

$$\hat{J}_b(x_1)\chi_a(x_1) = \langle \chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(x_2) \rangle \chi_a(x_1) \quad (2.20)$$

$$\hat{K}_b(x_1)\chi_a(x_1) = \langle \chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(x_2) \rangle \chi_b(x_1) \quad (2.21)$$

O operador de Fock apresenta uma dependência funcional com as soluções de cada equação para cada orbital, além disso, existe uma equação para cada orbital que irá depender de outros orbitais através do operador de Fock. Sendo assim, faz-se necessário a resolução das equações de pseudo-autovalores de maneira acoplada (solução iterativa) [40].

Uma outra formulação matricial para o método de HF, proposta inicialmente por Slater, e formalizada por Roothaan e Hall, permite a expansão dos orbitais em termos de funções-base conhecidas, $[g_v(\mathbf{r})]$. Tornando possível a descrição dos orbitais moleculares como:

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

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

Substituindo a expansão na equação de HF, é possível reescreve-la na forma matricial:

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

em que ϵ 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 escrita na forma matricial é conhecida como a equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall.

O método de HF ainda apresenta limitações, apesar de todo avanço na Química Quântica. A principal delas é a suposição de que a resolução da função de onda, que descreve um sistema molecular, pode ser descrita por apenas um determinante de Slater. Neste caso, cada elétron estará sujeito a um potencial efetivo (potencial autoconsistente) que considera as suas interações com outros elétrons através de uma média. Assim as interações instantâneas entre cada par de elétron não são tratadas 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 conhecida como a energia de correlação eletrônica, e pode ser determinada por [40, 41]:

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

Os métodos conhecidos como pós-HF, tem como objetivo uma descrição mais acurada dos problemas físicos e químicos, a partir da recuperação da energia de correlação. Nas próximas sessões faremos uma discussão sucinta de algumas dessas aproximações utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica.

2.1.3 Bases Atômicas

Dois tipos distintos de funções de base são comumente utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica: Orbitais do Tipo Slater (*Slater Type Orbitals* - STO) e Orbitais do Tipo Gaussiana (*Gaussian Type Orbitals* - GTO). As funções STOs apresentam a forma [40, 42]:

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

em que N é o fator de normalização, $Y_{l, m}$ são os harmônicos esféricos e ζ é o expoente do orbital.

Em uma STO, a dependência exponencial entre a distância do núcleo e elétrons é relativa aos orbitais exatos para o átomo de hidrogênio, o que faz com que haja uma

rápida convergência, mesmo havendo um aumento no número de funções. Contudo, o uso de STOs para sistemas que possuem múltiplos centros, torna a resolução da integral mais complexa, não sendo possível obter as resoluções dessas funções de maneira analítica.

Já as funções do tipo GTO, podem ser escritas em termos de coordenadas polares:

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

A diferença entre as funções do tipo STOs e GTOs ocorre quando $r \rightarrow 0$, e também para altos valores de r . Com $r \rightarrow 0$, a derivada da função de Slater é diferente de zero, enquanto que, a derivada da função Gaussiana é igual a zero. Neste caso, as funções GTOs apresentem problemas na descrição do comportamento dos elétrons mais próximos do núcleo. Já em relação aos valores de r elevados, a dependência exponencial quadrática das GTOs ($e^{-\zeta r^2}$) torna o decaimento da função Gaussiana muito mais rápido que o da função de Slater. Uma maneira de suprir essa deficiência é a utilização de uma maior quantidade de funções GTOs para alcançar o nível de acurácia obtidas pelos STOs. Esse aumento no número de funções é compensado pela obtenção de integrais mais fáceis de serem resolvidas.

O menor número possível de funções de base a serem utilizadas é representado pelo conjunto de base mínima, que considera uma única função para cada tipo de orbital atômico do átomo neutro. No caso do hidrogênio e do hélio, por exemplo, isto significaria a presença apenas de uma função s . As bases mínimas podem ser melhoradas a partir da multiplicação de todas as funções produzindo novas bases do tipo n -zeta ($n = D, T, Q, 5, 6, \dots$). Assim, dobrando-se as funções de base para o hidrogênio e o hélio, teriam-se duas funções do tipo s $1s$ e $1s'$, por exemplo.

Como os elétrons do caroço normalmente não participam das ligações químicas, é possível realizar uma combinação linear fixa, que transforma todo o conjunto de funções primitivas das Gaussianas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals* - PGTOs) em conjuntos de bases menores denominados de funções Gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-Type*

Orbitals - CGTOs), representadas por:

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

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.

É possível transformar PGTOs em CGTOs de duas maneiras diferentes: contração segmentada, que consiste no particionamento de PGTOs em funções menores transformadas em CGTOs com coeficientes adequados, como no exemplo acima e a contração geral, em que todas as funções primitivas de um átomo participam de todas as funções contraídas com diferentes coeficientes de contração.

Bases de Pople

As bases desenvolvidas por John Pople e colaboradores, de representação genérica indicada por $k-nlmG$, são do tipo divisão de valência em que, o k indica quantas PGTOs são utilizadas na representação dos orbitais do caroço e nlm indicam quantas funções de valência serão divididas e, quantas PGTOs cada uma dessas divisões irá conter. A presença de dois valores (nl) indica uma dupla divisão na valência, enquanto que, a presença dos três valores (nlm) indica uma tripla divisão na valência. Os valores que aparecem antes do G indicam funções do tipo s e p , enquanto que, as funções localizadas após o G representam funções de polarização que podem ser adicionadas as bases de Pople. A adição de funções do tipo d aos átomos mais pesados é denotado por *, e a adição de funções do tipo p ao hidrogênio por **.

Além da possibilidade de adição de funções de polarização, as bases de Pople também

podem ser acrescidas de funções difusas adicionadas antes do G. Essas funções costumam ser do tipo s ou p e são denotadas por $+$, indicando a adição de funções difusas s ou p nos átomos mais pesados ou $++$, indicando a adição de funções difusas s ao hidrogênio. 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 ^a	13s9p ^a

^a Conjunto de base de McLean-Chandler [43]

Bases de Ahlrichs

O grupo de Reinhart Ahlrichs desenvolveu as bases atômicas de qualidade DZ, TZ, QZ para elementos maiores que o Kr, em que uma dupla divisão na valência (*Split Valence Polarized* - SVP) é uma contração $(7s4p) \rightarrow [3s2p]$, enquanto que, a base de tripla divisão na valência (*Triple Zeta Valence* - TZV), é uma contração $(11s6p) \rightarrow [5s3p]$, e assim por diante. A nomenclatura completa-se utilizando o acrônimo (P) para denotar a polarização parcial e PP para denotar uma função fortemente polarizada. Essas bases ficaram conhecidas como *default* de alguns programas de estrutura eletrônica, e são representadas pelo prefixo “def”.

Uma segunda geração das bases de Ahlrichs (def2), foram desenvolvidas para fornecer resultados consistentes ao longo de toda a tabela periódica. Modificações foram realizadas para melhorar a sua performance, sendo uma delas, a adição de funções difusas do tipo s e p , bem como a realização de uma divisão por um fator de 3. A essa modificação, o prefixo “ma”, para representação da base *minimally augmented*, foi utilizada para substituir o prefixo “def2”. Como resultado, a acurácia dos cálculos utilizando a aproximação do funcional de densidade, para altura de barreiras e afinidades eletrônicas, foi aumentado

em comparação com as bases def2 [42, 44, 45].

Bases Consistentes na Correlação

Propostas por Dunning e colaboradores, as bases consistentes na correlação (*correlation consistent* - cc), foram projetadas para contribuir com quantidades similares de energia de correlação, no mesmo estágio, independente do tipo da função. Dessa forma, esse conjunto de bases recupera a energia de correlação dos elétrons de valência. As bases consistentes na correlação estão disponíveis em diversos conjuntos que variam de acordo com o número de funções contraídas e são conhecidos pelos acrônimos cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z e etc que levam os nomes de bases polarizadas consistentes na correlação de Valência Dupla, Tripla, Quádrupla, Quintupla, Sextupla Zeta e assim por diante.

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

Bases	Hidrogênio		1º Período		2º Período	
	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

A medida em que se desce nas linhas da tabela, é possível notar um aumento na qualidade da base devido ao acréscimo de funções polarizadas de ordem superior. A energia otimizada por um conjunto de bases de correlação pode ser aumentada com o acréscimo de funções difusas, com expoente pequeno para cada momento angular, denotadas pelo prefixo aug- no acrônimo, como pode ser observado na Tabela 2.3 a seguir:

Extrapolação CBS

A dificuldade de se trabalhar com conjuntos bases grandes, próximas as bases completas (*Complete Basis Set* - CBS), vem sendo contornada através de diversas abordagens

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

Base	Hidrogênio	1°Período	2°Período
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

teóricas, que exigem apenas cálculos com bases menores, e fornecem resultados próximos que seriam obtidos com a utilização de uma base completa. A aplicação do método CBS consiste em uma formulação que possibilita a convergência assintótica da energia de correlação de pares de segunda ordem. A convergência é obtida a partir de N orbitais naturais de pares e a extrapolação para uma energia de pares de ordem infinita [46].

Atualmente, os modelos utilizados para extrapolação CBS constituem-se em algoritmos de cálculos amplamente testados e que possuem margem de erro bem definidas. Um exemplo é o modelo proposto por Helgaker *et al.* [47] desenvolvido para a obtenção da energia CBS de maneira simplificada, utilizando apenas dois parâmetros, e tem a forma:

$$E = E_{CBS} + \frac{A}{n^3} \quad (2.29)$$

em que $n = 2, 3, 4, \dots$, para DZ, TZ, QZ,...

2.1.4 Método *Coupled-Cluster*

Proposto por Coester [48] e Kümmel [49] e, desenvolvido por Čížek [50, 51], o método de *Coupled Cluster* (CC) tem sido empregado para, essencialmente, recuperar a energia de correlação eletrônica de maneira eficiente. O método considera um sistema de muitos elétrons como sendo vários aglomerados, denominados de *clusters*, contendo poucos elétrons. Dessa forma, calcula-se inicialmente as interações entre os elétrons que compõe cada aglomerado e, posteriormente, as interações entre elétrons de aglomerados diferentes [42, 52]. A função de onda CC é definida por:

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

em que Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock de referência e \hat{T} o operador de *cluster* definido como uma soma de operadores:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_p \quad (2.31)$$

Por sua vez, os \hat{T}_n operadores são escritos por:

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

$$\hat{T}_2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} r^\dagger s^\dagger ab \quad (2.33)$$

em que a, b, \dots representa os orbitais ocupados no determinante HF e r, s, \dots os orbitais virtuais, t é a amplitude de *cluster* e \hat{T}_1 e \hat{T}_2 são os operadores que geram configurações unicamente e duplamente substituídas, respectivamente.

As amplitudes do *cluster*, t , devem assumir valores de forma que a função de onda Φ seja uma solução da equação de Schrödinger. Assim, a Eq. (2.30) pode ser reescrita como:

$$H e^{\hat{T}} \Phi_0 = E e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (2.34)$$

Multiplicando-se à esquerda por $e^{-\hat{T}}$, temos,

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

Integrando sobre todas as coordenadas de todos os elétrons, é possível escrever a energia como:

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

A resolução da Eq. (2.36) leva a uma expansão do numerador e do denominador a uma série infinita, o que torna a resolução do método CC inviável para sistemas grandes.

A solução para este problema baseia-se no truncamento do operador \hat{T} em determinado valor de \hat{T}_p . O truncamento do operador \hat{T} faz com que alguns dos termos de amplitude sejam iguais a zero e, as amplitudes derivadas dessas aproximações não serão mais exatas. Assim, a acurácia da aproximação dependerá de quantos termos serão incluídos em \hat{T} .

Como apenas as excitações simples não melhoram diretamente a descrição Hartree-Fock, o menor nível de aproximação possível é referente ao *Coupled Cluster* com duplas adicionadas (CCD). Neste caso, assume-se o operador \hat{T}_{CCD} como sendo $\hat{T}_{CCD} = \hat{T}_2$. Modelos mais completos que o CCD podem ser construídos adicionando-se mais operadores unicamente ou triplamente substituídos. Por exemplo, o modelo *Coupled Cluster* com simples e duplas adicionadas (CCSD), considera o operador \hat{T}_{CCSD} composto por:

$$\hat{T}_{CCSD} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (2.37)$$

Já o modelo *Coupled Cluster* com simples, duplas e triplas adicionadas tem o operador \hat{T}_{CCSDT} equivalente a:

$$\hat{T}_{CCSDT} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad (2.38)$$

que corresponde a uma boa aproximação da função de onda exata, contudo, devido ao seu alto custo computacional, a inclusão do operador \hat{T}_3 , corresponde as excitações triplas são consideradas de maneira aproximada. O método mais utilizado é o *Coupled Cluster* com excitações simples e duplas seguido de um tratamento perturbativo das triplas conectadas [CCSD(T)], pois se aproxima da precisão química sem grande aumento no custo computacional com relação ao método CCSD.

Tomando-se como exemplo o modelo CCSD, a função de onda dentro do método CC, é escrita como:

$$\Phi_{CCSD} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Phi_0 \quad (2.39)$$

em que

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left(\frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (2.40)$$

A avaliação da função de onda CC monoconfiguracional em relação a descrição adequada do sistema pode ser realizada a partir do diagnóstico τ_1 , definido como a norma dos vetores de amplitude, t_I , dividido pela raiz quadrada do número de elétrons internos, N :

$$\tau_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} |t_1| \quad (2.41)$$

Se, $\tau_1 < 0.02$, para mínimos, e $\tau_1 < 0.04$, para estados de transição, o método CCSD(T) fornece resultados dentro do esperado. Mas se $\tau_1 > 0.02$ e $\tau_1 > 0.04$ é um indicativo de que o sistema tem um caráter multireferencial e que deve ser tratado com métodos mais adequados para este tipo de sistema.

2.1.5 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) surge como uma alternativa aos métodos de primeiros princípios (*ab initio*) para o estudo de propriedades no estado fundamental e excitado. É muito utilizada para sistemas moleculares, especialmente os de tamanhos de moderado a grande, que podem ser estudados com uma precisão química aceitável a um custo computacional inferior quando comparado aos métodos tradicionais. Com isso, a DFT tem se mostrado um importante método para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, nas últimas décadas [53].

Diferentemente dos métodos perturbativos e *ab initio*, a DFT busca determinar a estrutura eletrônica utilizando a densidade eletrônica, $\rho(r)$, como variável básica. Os conceitos mais modernos da DFT foram inicialmente introduzidos, para estados não degenerados, por Hohenberg e Kohn, em 1964, em um trabalho sobre gás de elétrons não-homogêneos, em que o funcional de energia cinética era considerado como desconhecido e de magnitude igual a energia total. Essas considerações faziam com que pequenas imprecisões causassem grandes erros.

Em 1965, Kohn e Shan (KS), propuseram o cálculo da energia cinética a partir de um conjunto auxiliar de orbitais que representam a densidade eletrônica, assim, apenas o funcional de troca-correlação seria desconhecido, trazendo uma sensibilidade maior a possíveis imprecisões. O aspecto central da teoria é que, o cálculo da energia cinética,

é realizado a partir de um conjunto de elétrons que não interagem entre si e, que apresentam a mesma densidade eletrônica dos elétrons interagentes, dessa forma a solução do problema passa a ser possível utilizando apenas um determinante de Slater, de acordo com o funcional [42, 53, 54]:

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \Psi_i^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_i^{KS} \rangle \quad (2.42)$$

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}) [42].

Comparado com a abordagem para ondas mecânicas o funcional de energia pode ser escrito como:

$$E_v[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (2.43)$$

em que $T_S[\rho]$ é a energia cinética, $E_{ne}[\rho]$ é a atração entre núcleo e elétrons, $J[\rho]$ é operador de Coulomb e $K[\rho]$, o operador de Troca. Reescrevendo a Eq. (2.43) de forma a explicitar a repulsão elétron-elétron de Coulomb [42, 53]:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.44)$$

em que

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.45)$$

De acordo com a teoria de KS, 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:

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

em que o potencial efetivo pode ser obtido a partir da minimização da expressão para a energia:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (2.47)$$

em que

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.48)$$

A obtenção da função de onda Ψ^{KS} pode ser realizada através de um determinante de Slater de maneira similar ao empregado na aproximação de Hartree-Fock. Assim, os orbitais de KS, ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right) \psi_i^{KS} = \epsilon_i \psi_i^{KS} \quad (2.49)$$

A conexão entre o sistema hipotético e o real pode ser estabelecido fazendo com que a densidade eletrônica resultante seja igual a densidade eletrônica fundamental ou seja:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o(r) \quad (2.50)$$

A dependência do potencial efetivo, $v_{ef}(r)$, com a densidade eletrônica, $\rho(r)$, as equações de KS precisam ser resolvidas por meio de um procedimento autoconsistente. Sendo assim, as equações (2.47), (2.48), (2.49) e (2.50) representam o esquema KS autoconsistente (*Kohn Sham - Self Consistent Field* - KS-SCF).

As diferenças entre os métodos DFT encontram-se na escolha do funcional utilizado para a obtenção da energia de troca-correlação. Os funcionais costumam ser julgados pelo seu grau de precisão, com isso, o funcional XC a ser utilizado deve levar em consideração a propriedade que se deseja calcular, fazendo com que não exista um funcional XC universal para o cálculo DFT.

Com o passar do tempo, buscando melhorar o desempenho dos funcionais XC, algumas aproximações surgiram. A primeira delas foi a Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA), que consiste em uma representação simplificada da energia de troca-correlação em que a densidade local é tratada como um gás de elétrons uniforme. Nesta aproximação, o funcional de troca-correlação, E_{XC} , pode ser dividido em duas partes:

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_x(\rho)dr + \int \rho(r)\varepsilon_c(\rho)dr \quad (2.51)$$

em que os termos são relativos as densidades de energia de correlação, ε , com $\varepsilon_c = 0$ e ε_x correspondendo ao funcional de troca de Dirac com forma equivalente a:

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x\rho^{\frac{1}{3}} \quad (2.52)$$

De acordo com a fórmula de Dirac, a energia de troca pode ser dada por:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \quad (2.53)$$

em que,

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.54)$$

Em que o potencial v_{XC}^{LDA} é dado por:

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta\varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (2.55)$$

Em sistemas não-homogêneos, em que as densidades α e β não são iguais, a aproximação LDA é substituída pela Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin-Density Approximation* - LSDA), que fornece a soma das densidades individuais:

$$E_x^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = -2^{\frac{1}{3}}C_x \int (\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}}dr \quad (2.56)$$

Nos sistemas de camada fechada, a aproximação LSDA iguala-se a aproximação LDA. Para sistemas moleculares, a aproximação LSDA subestima a energia de troca, fazendo com que sejam introduzidos erros a energia de correlação. Assim, buscando melhorar a aproximação LSDA correções de gradiente eletrônico, $\nabla\rho(r)$, foram, inicialmente, incluídos no funcional E_{XC} . Contudo, a aproximação da expansão do gradiente (*Gradient Expansion Approximation* - GEA) não trouxe um aumento na precisão dos cálculos de sistemas reais. Dessa forma, para além da correção do gradiente de primeira ordem,

uma correção do comportamento assintótico do GEA, foi realizada com a inclusão de um gradiente de densidade reduzido adimensional, definido por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)} \quad (2.57)$$

em que,

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \quad (2.58)$$

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

O funcional de troca que representa essa nova aproximação é dado por:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) F(s) dr \quad (2.59)$$

com a primeira derivada da densidade adicionada como variável. Essa aproximação recebe o nome de Aproximação Generalizada de Gradiente (*Generalized Gradient Approximation* - GGA).

Um passo natural para a melhora dessas aproximações é permitir que os funcionais de troca e correlação dependam de derivadas de densidade eletrônica de maior ordem, e que considerem a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes. Esses funcionais são denominados de meta-GGA.

A última aproximação são os métodos híbridos HF/DFT, que conectam adiabaticamente um sistema composto de N elétrons que interagem ($\lambda = 1$) a um sistema de elétrons não interagentes ($\lambda = 0$), com a densidade eletrônica permanecendo igual à densidade exata para qualquer valor intermediário de λ . Sendo assim, é possível escrever $E_{XC}[\rho]$ como uma função média do buraco de troca-correlação $\bar{\rho}_{XC}(r, r')$:

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r - r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{XC}(r, r') dr dr' \quad (2.60)$$

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

$$\int \bar{\rho}_{XC}(r, r') dr' = -1 \quad (2.61)$$

A finalidade do método híbrido HF/DFT é incorporar a não-localidade do método DFT através da inclusão do termo exato de troca do método HF ao funcional GGA, aumentando a capacidade do método DFT. Como exemplos de funcionais híbridos, com diferentes % de HF, temos os funcionais M05-2X (56% HF) [55], M06-2X (54% HF) [56], MPWB1K (44% HF) [57] e BB1K (42% HF) [58], utilizados na construção do *benchmark* deste estudo.

2.2 Métodos de Cinética Química

A transformação de matéria em nível atômico constitui a química das reações, e inclui uma série de processos, desde a transferência de elétrons e prótons a quebra e formação de ligações. A cinética química é a área responsável por responder as questões sobre as velocidades das transformações de reagentes em produtos, em um nível fenomenológico. Uma transformação química, pode ser representada de acordo com o esquema reacional:



em que a velocidade da reação pode ser obtida a partir da variação de concentração entre reagentes ou produtos ao longo do tempo:

$$v_r(t) = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (2.63)$$

A relação entre $v_r(t)$ e a concentração dos reagentes envolvidos na reação é dada por uma lei denominada Lei de Velocidade [59, 60]:

$$v_r(t) = k[A]^m[B]^n \dots \quad (2.64)$$

em que k corresponde a constante de velocidade e m e n a ordem de cada espécie, e é obtida experimentalmente.

Contudo, apesar da capacidade de correlação da cinética química com as observações experimentais e, a proposição de leis de velocidade de acordo com a intuição química,

a descrição cinética detalhada de uma reação constitui-se como um grande desafio desta área. Isso deve-se ao fato de que boa parte das representações esquemáticas das reações químicas apresentam apenas um esquema geral da transformação de reagentes em produtos, sem especificar as etapas que envolvem a formação de espécies intermediárias, ou seja, sem o conhecimento do mecanismo da reação, que descreve as etapas de acordo com as reações elementares do processo.

Os avanços dentro do campo da cinética química permitiram o desenvolvimento de teorias cinéticas, que tem como principal foco a obtenção das constantes de velocidade (k), considerando os estados internos das espécies envolvidas, de modo que permitem uma maior compreensão das etapas elementares que constituem o mecanismo de uma reação. O formalismo adotado neste tópico seguirá os textos de referência nesta área [61–64].

2.2.1 Teoria do Estado de Transição

A Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory* - TST) surge por volta dos anos 30 com Eyring [65], Evans e Polanyi [66], e Wigner [67], a partir da observação direta de estruturas de estados de transição através do uso de técnicas espectroscópicas. A TST é uma teoria dinâmica estatística, baseada no movimento molecular sobre uma hipersuperfície $6N$ -dimensional, com uma coordenada $3N$ -dimensional do espaço e uma coordenada $3N$ -dimensional do *momentum*, que separa os reagentes dos produtos.

Dessa forma, considerando a descrição de um sistema composto por N -átomos, com coordenadas ponderadas por massa dadas por:

$$q_j = \left(\frac{m_i}{\mu}\right)^{1/2} R_{i\gamma}; p_j = \left(\frac{\mu}{m_i}\right) P_{i\gamma} \quad (2.65)$$

$$i = 1, \dots, N, \gamma = x, y, z, j = 1, \dots, 3N$$

em que $R_{i\gamma}$ são as coordenadas cartesianas em relação ao centro de massas, $P_{i\gamma}$ são momentos conjugados e m_i a massa do i -ésimo átomo. Para um sistema reacional, em que cada ponto de fase (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , encontra-se em um sistema $6N$ -dimensional, o movimento de cada ponto, em determinado tempo t , é governado pelo Hamiltoniano:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (2.66)$$

em que $T(\mathbf{p})$ é a energia cinética, $V(\mathbf{q})$ é a energia potencial, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.

Para o desenvolvimento da TST é necessário a considerar, a partir de conceitos da mecânica clássica, da regra de não recruzamento, ou seja, qualquer trajetória que cruze a hipersuperfície indo de reagentes a produtos não podem voltar a ser reagente. Assim, cruzar a hipersuperfície através de uma espécie intermediária, denominada de estrutura de transição (*Transition State* -TS), constitui a descrição de uma reação, em que o TS torna-se o gargalo dinâmico desta reação. Contudo, a TST só seria exata se todas as trajetórias que passam pelo estado de transição ocorrem uma única vez. Diferentemente da idealização da ocorrência de trajetórias únicas, o que se observa é a presença de fluxos que podem ser não-reativos ou que cruzam a superfície múltiplas vezes, sendo contabilizados cada vez que passam de reagentes para produtos. Assim, a melhor descrição para o gargalo dinâmico entre reagentes e produtos de uma reação, é a sua alocação em uma posição em que o fluxo reacional seja mínimo.

A realocação da superfície divisora em uma região em que os recruzamentos são mínimos, dá origem a um estado de transição generalizado (*Generalized Transition State* -GT), em que um grau de liberdade é congelado e o zero de energia local é tido como o potencial de energia clássico em relação ao caminho de reação (*Reaction Path Potential* - V_{RP}). A escolha padrão mais adotada, para a determinação do caminho de reação, é o uso de uma superfície divisória que intersecta e perpendicular ao caminho de energia mínima (*Minimum Energy Path* -MEP), de forma que dependência seja apenas da distância s ao longo desse caminho. Dessa forma, é possível definir uma constante de velocidade clássica dada por:

$$k_C^{GT}(T, s) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q_C^{GT}(T, s)}{\Phi_{rel}(T)Q_C^A(T)Q_C^B(T)} e^{-\beta V_{MEP}(s)} \quad (2.67)$$

em que $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, h é a constante de

Planck, $Q_C^{GT}(T, s)$ é a função de partição clássica para o estado de transição generalizado, $\Phi_{rel}(T)$, $Q_C^A(T)$, $Q_C^B(T)$ são as funções de partição clássica para o movimento relativo de translação dos reagentes e para os graus de liberdade dos reagentes A e B, respectivamente e $V_{MEP}(s)$ é o potencial do MEP no ponto s . A substituição das funções de partição clássicas pelas funções de partição quânticas, permitem reescrever a Equação (2.67) como:

$$k^{GT}(T, s) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q_C^{GT}(T, s)}{\Phi_{rel}(T)Q_C^A(T)Q_C^B(T)} e^{-\beta V_{MEP}(s)} \quad (2.68)$$

em que $Q_C^{GT}(T, s)$ é dado por:

$$Q_C^{GT}(T, s) = Q_e^{GT}(T, s)Q_{rv}^{GT}(T, s) \quad (2.69)$$

em que Q_e^{GT} é a função de partição eletrônica do estado de transição generalizado e $Q_{rv}^{GT}(T, s)$ é a função de partição rovibracional que corresponde ao produto entre as funções de partição vibracional e rotacional:

$$Q_{rv}^{GT}(T, s) = Q_{rot}^{GT}(T, s)Q_{vib}^{GT}(T, s) \quad (2.70)$$

em que:

$$Q_{vib}^{GT}(T, s) = \prod_{m=1}^{3N-7} \left(\frac{\exp\left(-\frac{\beta h \omega_m(s)}{4\pi}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\beta h \omega_m(s)}{2\pi}\right)} \right) \quad (2.71)$$

com $\omega_m(s)$ correspondendo a frequência vibracional harmônica do m -ésimo modo vibracional e:

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{2\pi I(s)}{\hbar^2 \beta \sigma_{rot}} \quad (2.72)$$

em que $I(s)$ é o momento de inércia e σ_{rot} é o número de simetria rotacional. Para um estado de transição não linear, a função de partição rotacional é descrita por:

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{8\pi^2}{\sigma_{rot}} \left(\frac{1}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} \left[\prod_{i=1}^3 I_i(s) \right]^{1/2} \quad (2.73)$$

As funções de partição para os reagentes A e B, são definidas de forma análoga às funções de partição para o estado de transição. Por fim, $\Phi_{rel}(T)$ corresponde a função de partição para os movimentos relativos dos reagentes e é definida por:

$$\Phi_{rel}(T) = \left(\frac{2\pi\mu_{A-B}}{h^2\beta} \right)^{3/2} \quad (2.74)$$

em que $\mu_{A-B} = (m_A m_B)/(m_A + m_B)$.

A escolha mais comum para a superfície divisora é localiza-la em $s = 0$, que corresponde a um ponto de sela primário. Dessa forma, a constante de velocidade passa a ser obtida pela teoria do estado de transição convencional. Ou seja:

$$k^{TST}(T) = k^{GT}(T, s = 0) \quad (2.75)$$

Portanto, considerando-se apenas os confôrmeros mais estáveis de reagentes e estados de transição, a constante de velocidade térmica pode ser definida por:

$$k^{SS-TST}(T) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q_e^\ddagger}{Q_{e,R}} \frac{1}{\Phi_{rel}} e^{-\beta(V_n^\ddagger)} \frac{Q_{rv}^{SS-HO,\ddagger}}{Q_{rv}^{SS-HO,R}} \quad (2.76)$$

em que V_n^\ddagger é a diferença de energia entre reagentes e estados de transição, $Q_{rv}^{SS-OH,R}$ e $Q_{rv}^{SS-HO,\ddagger}$ são as funções de partição rovibracionais, obtidas dentro da aproximação do rotor-rígido e do oscilador harmônico, para reagentes (R) e estados de transição (\ddagger), respectivamente. A essa aproximação dar-se o nome de teoria do estado de transição de estrutura única (*Single Structure Transition State Theory* - SS-TST).

Um aperfeiçoamento na constante SS-TST é dada a partir da inclusão dos múltiplos confôrmeros para os reagentes e estados de transição. Essa aproximação recebe o nome de Teoria do Estado de Transição Multiestrutural (*Multistructural Transition State Theory* - MS-TST). Nesta formulação, a função de partição rovibracional passa a ser dada por um somatório das funções individuais, $Q_{rv,i}^{SS-HO,X}$, de cada um dos i -confôrmeros:

$$Q_{rv}^{MS-HO,X} = \sum_{i=1}^{n_X} m_i Q_{rv,i}^{SS-HO,X} \quad (2.77)$$

em que $m_i = 2$ se o confômero apresentar enântiômero torcional, n_X é o número de confômeros de reagente ou estados de transição (incluindo os enântiômeros), e $Q_{rv}^{MS-HO,X}$ é a função de partição multiestrutural, calculada dentro da aproximação do rotor rígido e do oscilador harmônico. Assim, é possível re-escrever a Eq. (2.76) como:

$$k^{MS-TST}(T) = \sum_{i=1}^{n^\ddagger} m_i^\ddagger \frac{1}{h\beta} \frac{Q_e^\ddagger}{Q_{e,R}} \frac{1}{\Phi_{rel}} e^{-\beta(V_n^\ddagger)} \frac{Q_{rv,i}^{SS-HO,\ddagger}}{Q_{rv,i}^{SS-HO,R}} \quad (2.78)$$

A Eq. (2.78) pode ser escrita de maneira simplificada, uma vez que, o segundo termo da equação equivale a Eq. (2.76), ou seja:

$$k^{MS-TST}(T) = \sum_{i=1}^{n^\ddagger} m_i^\ddagger k_i^{SS-TST} \quad (2.79)$$

Uma outra alternativa para a definição do ponto de sela primário é a escolha de uma posição diferente para cada temperatura, através da minimização da constante de velocidade. A este processo de variação do ponto de sela leva a forma canônica da Teoria do Estado de Transição Variacional (*Canonical Variational Transition State Theory* - CVT), dada por:

$$k^{CVT}(T) = k^{GT}(T, s_*^{CVT}(T)) = \min_s k^{GT}(T, s) \quad (2.80)$$

em que $s = s_*^{CVT}$ é a posição da superfície divisora otimizada equivalente a:

$$\frac{\delta}{\delta s} [k^{GT}(T, s)]_{s=s_*^{CVT}} = 0 \quad (2.81)$$

Dessa forma, considerando apenas os confômeros mais estáveis a constante de velocidade CVT pode ser dada por:

$$k^{SS-CVT}(T) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q_e^{GT}}{Q_{e,R}} \frac{1}{\Phi_{rel}} \frac{Q_{rv}^{SS-HO,GT}}{Q_{rv}^{SS-HO,R}} e^{-\beta V_{MEP}(s_*^{CVT})} \quad (2.82)$$

Essa aproximação é chamada de aproximação CVT de estrutura única (*Single Structure Canonical Variational Transition State Theory* - SS-CVT).

Os efeitos quânticos de tunelamento foram incluídos de acordo com o modelo de pequena curvatura (*Small-curvature Tunneling* - SCT), que consiste em aproximar o caminho de energia do efeito túnel a partir de um caminho mais curtos e associados a um potencial maior. Este encurtamento do caminho é correlacionado ao acoplamento entre a coordenada de reação e os demais modos vibracionais. Resultando em uma força com direção ao interior do MEP, que encurta o caminho em que a partícula transferida percorre e permite que o caminho SCT seja obtido através dos pontos de retorno côncavo dos modos vibracionais acoplados à coordenada de reação. Estes efeitos são avaliados a partir do coeficiente de transmissão semiclássico $\kappa^{SCT}(T)$ [68]. De forma completa, a incorporação dos efeitos de recruzamento e tunelamento a constante CVT é realizada através de um coeficiente multiplicativo $\gamma^{CVT/SCT}(T)$ dado por:

$$\gamma^{CVT/SCT}(T) = \Gamma^{CVT}(T)\kappa^{SCT}(T) \quad (2.83)$$

em que Γ^{CVT} é o coeficiente de recruzamento obtido a partir da razão:

$$\Gamma^{CVT} = \frac{k^{CVT}(T)}{k^{TST}(T)} \quad (2.84)$$

Assim como para a constante TST, é possível incluir as múltiplas estruturas para a obtenção da constante de velocidade térmica CVT/SCT. O modelo Multiestrutural Variacional Canônico (*Multistructural Canonical Variational Theory* - MS-CVT/SCT) pode ser definido como um produto da constante obtida com a aproximação MS-TST, com os efeitos de recruzamento e quântico de tunelamento incluídos para o caminho reacional de menor energia, a partir do coeficiente multiplicativo $\gamma_1^{CVT/SCT}(T)$, ou seja:

$$k^{MS-CVT/SCT}(T) = \gamma_1^{CVT/SCT}(T)k^{MS-TST}(T) \quad (2.85)$$

Devido a dependência do modelo MS-CVT/SCT com o caminho reacional, é possível um aprimoramento na teoria, de forma que as contribuições de todos possíveis caminhos reacionais sejam incluídos nas constantes totais obtidas. Essa aproximação é conhecida como Teoria do Estado de Transição Variacional Multicaminhos (*Multipath Canonical*

Variational Transition State Theory - MP-CVT/SCT) e pode ser definida como:

$$k^{MP-CVT/SCT}(T) = \langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle \sum_{i=1}^{n^\ddagger} m_i^\ddagger k_i^{TST}(T) \quad (2.86)$$

em que $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$, é um fator médio que inclui os efeitos de tunelamento e variacionais para todos os possíveis caminhos, dessa forma:

$$\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{n^\ddagger} \Gamma_i^{CVT}(T) \kappa_i^{SCT}(T) m_i^\ddagger Q_{rv,i}^{SS-HO,\ddagger}}{Q^{MS-HO,\ddagger}} \quad (2.87)$$

As aproximações cinéticas discutidas até o momento, não incluem os efeitos da anarmonicidade torcional. Contudo, os efeitos associados a anarmonicidade torcional possuem uma grande importância nos cálculos das funções de partição, principalmente em estruturas de reagentes e estados de transição que apresentam um maior número de rotações internas. Dessa maneira, faz-se necessário a correção da anarmonicidade torcional para a obtenção de constantes de velocidade mais precisas. Dentre os modelos disponíveis para a obtenção de funções de partição, o modelo Multiestrutural baseado em um Potencial Torcional Acoplado (*Multistructural Rovibrational Partition Function Based on a Coupled Torsional Potential* - MS-T(C)) [69] fornece uma função de partição que contabiliza as frequências vibracionais torcionais, as barreiras torcionais efetivas e os momentos de inércia de maneira acoplada. Para os i_X -confômeros indistinguíveis, esta função de partição é dada por:

$$Q_{rv}^{MS-T(C),X} = \sum_{i=1}^{n_X} Q_{rv,i}^{SS-HO} e^{-\beta U_{i_X}} \prod_{\eta=1}^t f_{i,\eta} \quad (2.88)$$

em que $f_{i,\eta}$ o fator de correção que contabiliza a anarmonicidade torcional de cada torção η , para um sistema com t torções e U_{i_X} a diferença energética entre o confômero mais estável e o i_X -confômero dos reagentes ou estados de transição.

As contribuições da anarmonicidade podem ser incluídas nas aproximações cinéticas através de um fator multiplicativo, $F^{MS-T(C)}$, dado pela razão:

$$F^{MS-T(C)} = \frac{F^{MS-T(C),\ddagger}}{F^{MS-T(C),R}} \quad (2.89)$$

em que $F^{MS-T(C),X}$ é a razão entre as funções de partição rovibracionais multiestruturais harmônicas e anarmônicas, escrita por:

$$F^{MS-T(C),X} = \frac{Q_{rv}^{MS-T(C),X}}{Q_{rv}^{MS-HO,X}} \quad (2.90)$$

Deste modo, para a inclusão dos efeitos associados a anarmonicidade, é possível reescrever as Eq. (2.85) e (2.86) como:

$$k^{MS-CVT/SCT}(T) = F^{MS-T(C)} \gamma_1^{CVT/SCT}(T) k^{MS-TST}(T) \quad (2.91)$$

e

$$k^{MP-CVT/SCT}(T) = F^{MS-T(C)} \langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle \sum_{i=1}^{n^\ddagger} m_i^\ddagger k_i^{TST}(T) \quad (2.92)$$

Neste texto, utilizaremos o acronismo (Har.) para referir-se às constantes de velocidade sem a correção da anarmonicidade torcional e (Anar.) para as determinadas com a inclusão deste efeito.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentaremos os principais resultados obtidos para as reações de abstração propostas nesta tese. Numa primeira etapa, com a construção de um *Benchmark*, avaliaremos o desempenho do conjunto funcional/base a ser adotado para a realização da busca conformacional e das determinações cinéticas. A seguir, os resultados das buscas conformacionais para cada um dos pontos de mínimos e estados de transição que compõe as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona serão apresentados. Por fim, os resultados para os efeitos de recruzamento, de tunelamento quântico, da anarmonicidade torcional, das constantes de velocidade térmica e da distribuição dos produtos, que compõe as determinações cinéticas e de dinâmica química são apresentados.

3.1 Detalhes Computacionais

Em uma primeira etapa, para avaliar a acurácia de diferentes níveis de teoria para a obtenção das geometrias dos mínimos e estados de transição, bem como para a realização da busca conformacional e cálculo das constantes de velocidade térmica, foi realizada a construção de um *Benchmark* dos parâmetros energéticos, para cada uma das reações estudadas neste trabalho. Neste sentido, realizamos uma combinação dos funcionais M05-2X [55], M06-2X [56], MPWB1K [57] e BB1K [58] juntamente com os conjuntos de base 6-31+G(d,p), aug-cc-pVnZ ($n = D$ e T), ma-TZVP e MG3S [70], para estimar as barreiras

clássicas direta (V_f^\ddagger) e reversa (V_b^\ddagger), além das energias das reações (ΔE). As diferenças energéticas foram obtidas através de cálculos *single-point* a partir das estruturas mais estáveis de reagentes, estados de transição e produtos, otimizados inicialmente no nível M06-2X/ma-TZVP. Os valores obtidos com a aproximação *coupled cluster* com excitações simples e duplas seguido de um tratamento perturbativo da triplas conectadas CCSD(T), juntamente com um conjunto de bases consistente na correlação do tipo aug-cc-pVnZ ($n = D$ e T), foram escolhidos como de referência. Uma extrapolação para o limite de base completa (*Complete Basis Set* - CBS) foi estimada usando a expressão de Helgaker *et al.* [47], escrita por:

$$E = E_{CBS} + \frac{A}{n^3} \quad (3.1)$$

em que $n = m, m + 1, m + 2$, sendo $m = 2, 3, 4, \dots$, e A definido por:

$$A = \frac{(E(n_2) - E(n_1))n_1^3 n_2^3}{n_1^3 - n_2^3} \quad (3.2)$$

A seguir, uma busca conformacional foi realizada para a 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona e os estados de transição correspondentes a estas reações, utilizando o algoritmo em Python, TorsiFlex [71, 72], que combina buscas sistemáticas e estocásticas, através de dois diferentes níveis de cálculo (*dual-level*). No TorsiFlex, uma geometria inicial de referência para cada ponto estacionário é fornecida pelo usuário. Neste estudo, as geometrias iniciais forneceram as mesmas estruturas da etapa da construção do *Benchmark*. A partir daí, o algoritmo gera um número total de estruturas de acordo com o número de ângulos diedros de cada τ -torção (Figura 3.1). O número de estruturas iniciais é dado por:

$$K_1 = \prod_{\tau}^t P_{\tau} \quad (3.3)$$

em que t refere-se ao número de torções.

Para os cálculos de menor nível (etapa *low-level*), o nível de teoria HF/cc-pVDZ foi empregado nas buscas sistemática e estocástica. A busca estocástica foi realizada considerando-se um sistema randômico, K_2 , de 200 geometrias para todos os sistemas.

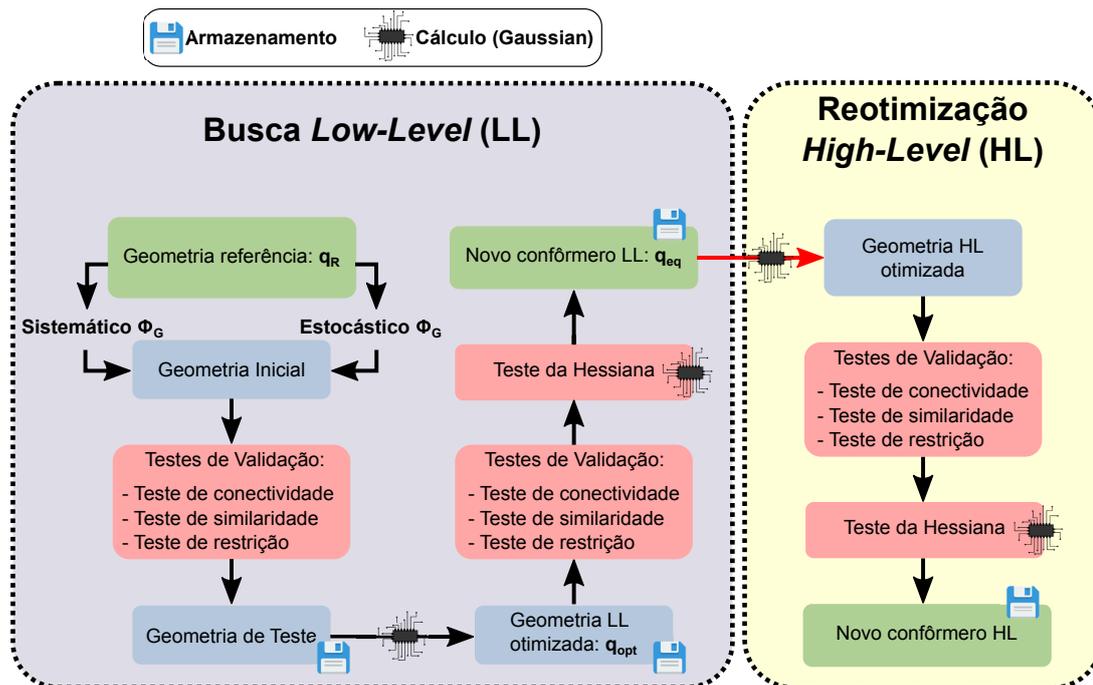


Figura 3.1: Fluxograma dos processos de busca e reotimização implementados no Torsi-Flex.

A Figura 3.2 ilustra a definição dos ângulos diedros, em preto, considerados na exploração conformacional das reações de abstração de hidrogênio 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona e os estados de transição correspondentes. As rotações das metilas, em vermelho, não foram incluídas na busca conformacional, uma vez que geram conformêros indistinguíveis, exceto quando os estados de transição de abstração ocorre nesses grupos. A otimização do conjunto final de geometrias, encontradas na etapa anterior (etapa *high-level*), terá o seu conjunto funcional/base detalhado na seção a seguir. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando os pacotes de programas GAUSSIAN 09 [73] e MOLPRO2010 [74].

Para os cálculos de dinâmica direta, a construção do caminho de energia mínima (*Minimum Energy Path* - MEP) foi realizada para todos os rotâmeros dos estados de transição, agrupados em caminhos reacionais conformacionais (*Conformational Reaction Channel* - CRC). As constantes de velocidade térmica foram obtidas utilizando-se as aproximações da Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory* - TST), da Teoria do Estado de Transição Variacional (*Variational Transition State Theory* - CVT), da Teoria do Estado de Transição Variacional Multiestrutural (*Multistructural Variational Transi-*

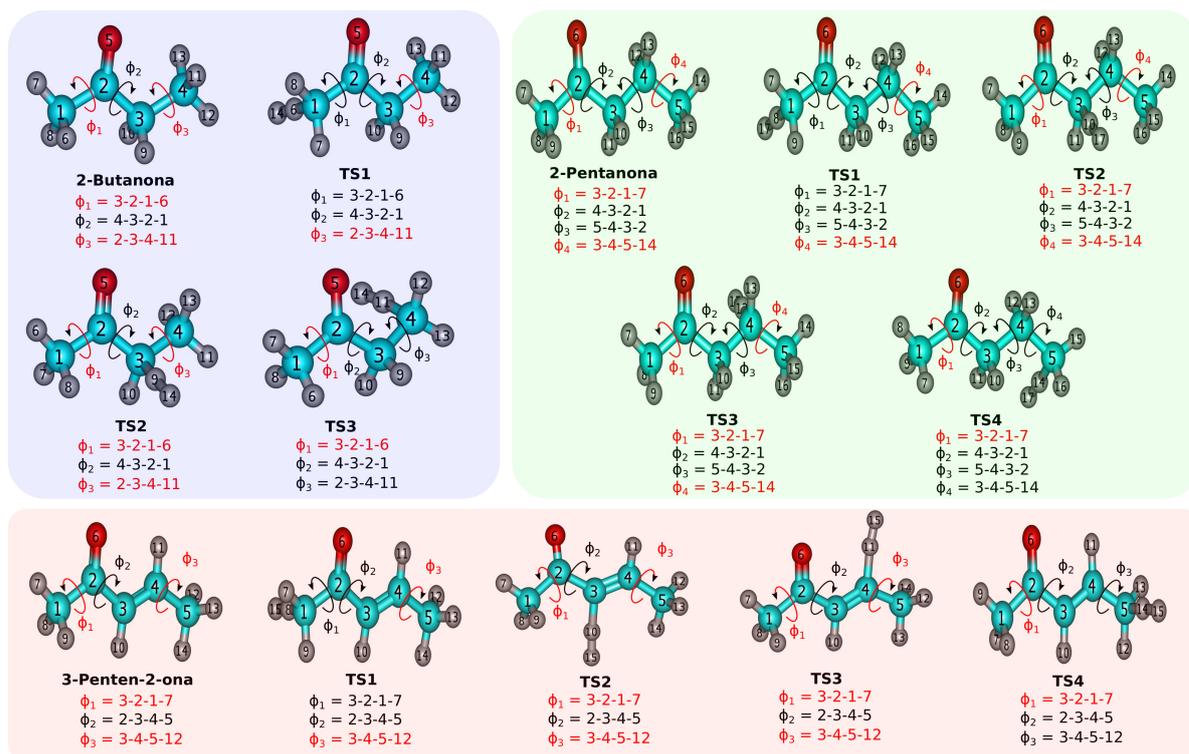


Figura 3.2: Representação tridimensional da definição dos ângulos diedros da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona e seus respectivos estados de transição. Utilizados na busca conformacional.

tion State Theory - MS) e da Teoria do Estado de Transição Variacional Multicaminhos (*Multipath Variational Transition State Theory* - MP), numa faixa de temperaturas de 250 a 2500 K. As contribuições de tunelamento quântico foram contabilizadas através do modelo de pequena curvatura (*Small Curvature Tunneling* - SCT).

Individualmente, os caminhos de energia mínima foram construídos utilizando o algoritmo Page-McIver [75], com tamanho do passo de $0,005 a_0$ e com a Hessiana estimada a cada dez pontos. As coordenadas internas redundantes foram automaticamente geradas e utilizadas para a obtenção dos modos vibracionais ao longo do caminho de energia mínima. As frequências foram escalonadas ao longo deste por um fator de 0,972 [76]. As simulações de cinética de Monte Carlo foram realizadas considerando o átomo de hidrogênio como reagente limitante, com uma população inicial de $1,00 \times 10^6$ partículas. Para as cetonas, essa população foi de $1,00 \times 10^{14}$ em $t = 0s$. Todos os cálculos de cinética foram realizados com o código Pilgrim [77, 78].

A anarmonicidade associada aos modos vibracionais de torção foi corrigida calculando-

se uma função de partição rovibracional, através do modelo, MS-T(C). Todas as funções de partição foram obtidas com o código MsTor [79]. As constantes de velocidade térmica obtidas deste estudo, com as correções para a anarmonicidade torcional, foram ajustadas por uma equação de Arrhenius de quatro parâmetros, modificada por Truhlar e colaboradores [80] descrita por:

$$k(T) = A \left(\frac{T}{300} \right)^n \exp \left[\frac{-E(T + T_0)}{T^2 + T_0^2} \right] \quad (3.4)$$

em que A , n , T_0 e E são os parâmetros do ajuste. Os erros do ajuste foram calculados de acordo com a raiz quadrada média residual (*Root Mean Square Residual* - RMSR), dada por:

$$\text{RMSR} = \left\{ \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{k(T_i)}{k_f(T_i)} \right) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (3.5)$$

em que N é o número de temperaturas, $k(T_i)$ são as constantes de velocidade térmicas deste estudo, na temperatura T_i , e $k_f(T_i)$ são as constantes ajustadas. As energias de ativação (E_a) para as reações estudadas neste trabalho foram obtidas, para ambas as reações, em toda a faixa de temperaturas, de acordo com a equação:

$$E_a = E \frac{T + 2T_0T^3 - T_0^2T^2}{(T^2 + T_0^2)^2} + nRT \quad (3.6)$$

Por fim, uma análise da contribuição de cada confômero dos estados de transição na composição da constante de velocidade, foi realizada de acordo com a equação:

$$\chi_i^{\text{MP-CVT/SCT}} = \frac{\Gamma_i^{\text{CVT}}(T) \kappa_i^{\text{CVT/SCT}}(T) k_i^{\text{TST}}}{k^{\text{MP-CVT/SCT}}(T)} \times 100 \quad (3.7)$$

em que $\chi_i^{\text{MP-CVT/SCT}}$ contabiliza a porcentagem de contribuição de cada confômero dos estados de transição, para a construção da constante de velocidade MP-CVT/SCT(Anar.).

3.2 Energética e Acurácia do Modelo de Estrutura Eletrônica

Como discutido anteriormente, para verificar a acurácia do nível de teoria a ser empregado nos cálculos de cinética e dinâmica, foi construído um *benchmark* utilizando as estruturas dos confôrmeros mais estáveis de reagentes, produtos e estados de transição, para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona. Nesta etapa utilizamos as geometrias otimizadas no nível de teoria M06-2X/ma-TZVP. Os valores para as barreiras clássicas, direta e reversa, bem como da energia da reação foram obtidas a partir de cálculos de *single-point* utilizando os funcionais de densidade M05-2X, M06-2X, MPWB1K e BB1K, juntamente com os conjuntos de base 6-31+G(d,p), aug-cc-pVnZ (n = D e T), MG3S e ma-TZVP. Como referência, utilizamos as energias estimadas com o método CCSD(T)/CBS_(D-T). Os Erros Absolutos Médios (EAM) foram obtidos utilizando os valores para: as barreiras clássicas diretas (EAM1); as barreiras clássicas diretas e as energias das reações (EAM2); as barreiras clássicas diretas, as energias das reações e as barreiras clássicas reversas (EAM3). A obtenção destas diferenças energéticas foi realizada com base nas estruturas mais estáveis da 2-butanona (2B), 2-pentanona (2P) e 3-penten-2-ona (3P2), e os estados de transição e produtos correspondentes a estas reações.

As Tabelas 3.1-3.3 listam as barreiras clássicas, direta e reversa, bem como as energias das reações, juntamente com os errors médios absolutos em kcal/mol, para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona, respectivamente. Para as reações envolvendo a 2-butanona, com excessão do funcional M05-2X, todos os funcionais apresentaram valores de EAM inferiores a 1 kcal/mol, quando considerada apenas a barreira clássica direta. Com destaque para os níveis de teoria utilizando os funcionais MPWB1K e BB1K, e os conjuntos de base aug-cc-pVTZ, ma-TZVP e MG3S, que tiveram valores de EAM1 iguais a 0,14, 0,13, 0,11 kcal/mol e 0,13, 0,12, 0,10 kcal/mol, respectivamente. O nível M06-2X/6-31+G(d,p) apresentou o menor valor de EAM1 (0,09 kcal/mol). A adição das energias das reações e as barreiras reversas no cálculo do EAM,

resultam em valores de EAM2 e EAM3 superiores aos obtidos em EAM1. Apesar deste comportamento, a aproximação M06-2X/6-31+G(d,p) apresentou erros inferiores a 0,30 kcal/mol, em todas as condições utilizadas, ou seja, valores de 0,09, 0,22 e 0,27 kcal/mol para o EAM1, EAM2 e EAM3, respectivamente.

Para as reações da 2-pentanona + H, notou-se que a aproximação M05-2X/aug-cc-pVDZ fornece os maiores erros absolutos. Mais especificamente, com valores correspondendo a 1,65, 2,13 e 2,84 kcal/mol, para as estimativas EAM1, EAM2 e EAM3, respectivamente. Os conjuntos funcional/base compostos pelos funcionais M06-2X, MPWB1K e BB1K com o conjunto de base aug-cc-pVDZ apresentaram menores erros absolutos quando considerado apenas a barreira clássica direta. Neste caso, o valor de EAM1 correspondeu a 0,36, 0,28 e 0,21 kcal/mol, para os conjuntos M06-2X/aug-cc-pVDZ, MPWB1K/aug-cc-pVDZ e BB1K/aug-cc-pVDZ, respectivamente. Por outro lado, quando considerado as energias das reações e a barreira clássica reversa (EAM2 e EAM3), os erros absolutos passam a ser superiores a 1 kcal/mol. Notou-se também, que para esta reação, o funcional BB1K combinado com as bases aug-cc-pVTZ, ma-TZVP e MG3S apresentou erros inferiores a 0,15 kcal/mol.

Tabela 3.1: Altura de barreira clássica, para a reação direta (V_f^\ddagger), reversa (V_b^\ddagger), e as energias (ΔE) para as reações de abstração da 2-butanona. Todas as energias estão em kcal/mol.

Nível de Teoria	2B-R1 $_{\alpha'}$			2B-R2 $_{\alpha}$			2B-R3 $_{\beta}$			EAM 1	EAM 2	EAM 3
	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE			
M05-2X/6-31+G(d,p)	11,24	17,25	-6,00	9,06	20,58	-11,52	13,02	11,95	1,07	0,80	0,78	0,75
M05-2X/aug-cc-pVDZ	12,21	14,62	-2,41	9,85	17,61	-7,76	14,11	9,87	4,23	1,75	2,04	2,71
M05-2X/aug-cc-pVTZ	12,13	17,86	-5,73	9,99	21,35	-11,36	13,88	13,04	0,84	1,69	1,38	1,14
M05-2X/ma-TZVP	12,10	17,69	-5,59	9,94	21,17	-11,24	13,83	12,76	1,07	1,65	1,25	1,10
M05-2X/MG3S	12,26	17,95	-5,69	10,12	21,52	-11,40	14,04	13,08	0,96	1,84	1,50	1,24
M06-2X/6-31+G(d,p)	10,34	16,79	-6,45	8,02	19,85	-11,82	12,42	12,20	0,22	0,09	0,22	0,27
M06-2X/aug-cc-pVDZ	10,83	15,28	-4,45	8,44	18,06	-9,62	12,89	11,07	1,82	0,42	0,98	1,31
M06-2X/aug-cc-pVTZ	11,25	17,28	-6,03	9,00	20,54	-11,54	13,21	13,08	0,13	0,85	0,73	0,61
M06-2X/ma-TZVP	11,28	17,22	-5,94	9,02	20,48	-11,46	13,28	12,99	0,29	0,89	0,71	0,62
M06-2X/MG3S	11,35	17,43	-6,08	9,11	20,71	-11,60	13,34	13,17	0,17	0,97	0,86	0,70
MPWB1K/6-31+G(d,p)	9,86	15,40	-5,55	7,47	19,09	-11,63	12,04	10,82	1,22	0,51	0,88	0,90
MPWB1K/aug-cc-pVDZ	10,05	13,15	-3,10	7,63	16,64	-9,01	12,34	8,97	3,37	0,30	1,87	2,29
MPWB1K/aug-cc-pVTZ	10,24	15,21	-4,97	7,92	19,03	-11,11	12,36	10,97	1,40	0,14	0,71	0,86
MPWB1K/ma-TZVP	10,29	15,26	-4,98	7,96	19,09	-11,13	12,42	11,00	1,43	0,13	0,69	0,84
MPWB1K/MG3S	10,36	15,37	-5,01	8,04	19,25	-11,21	12,50	11,13	1,37	0,11	0,61	0,77
BB1K/6-31+G(d,p)	9,92	16,01	-6,09	7,57	19,80	-12,23	12,14	11,44	0,70	0,43	0,64	0,68
BB1K/aug-cc-pVDZ	10,07	13,75	-3,68	7,69	17,34	-9,65	12,39	9,59	2,81	0,28	1,54	1,87
BB1K/aug-cc-pVTZ	10,26	15,81	-5,55	7,98	19,74	-11,76	12,42	11,59	0,82	0,13	0,48	0,60
BB1K/ma-TZVP	10,31	15,86	-5,55	8,02	19,79	-11,77	12,48	11,62	0,86	0,12	0,48	0,60
BB1K/MG3S	10,38	15,96	-5,58	8,11	19,95	-11,84	12,56	11,74	0,82	0,10	0,45	0,59
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	10,46	15,02	-4,55	8,14	16,82	-8,68	12,37	10,86	1,51	0,02	1,07	1,43
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	10,46	16,33	-5,87	8,12	18,67	-10,55	12,35	12,18	0,17	0,01	0,32	0,42
CCSD(T)/CBS _{D-T} ^a	10,45	16,88	-6,43	8,11	19,44	-11,33	12,35	12,34	-0,39			

^a Cálculos de geometria fixa realizados com a geometria obtida no nível de teoria M06-2X/ma-TZVP.

Tabela 3.2: Barreira clássica da reação direta (V_f^\ddagger), barreira clássica da reação reversa (V_b^\ddagger) e as energias (ΔE) para as reações de abstração da 2-pentanona. Todas as energias estão em kcal/mol.

Nível de Teoria	2P-R1 $_{\alpha'}$			2P-R2 $_{\alpha}$			2P-R3 $_{\beta}$			2P-R4 $_{\gamma}$			EAM 1	EAM 2	EAM 3
	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE			
M05-2X/6-31+G(d,p)	11,23	16,56	-5,33	8,91	20,15	-11,23	10,58	12,64	-2,06	12,15	11,61	0,54	0,74	0,65	0,71
M05-2X/aug-cc-pVDZ	12,19	13,94	-1,75	9,68	17,12	-7,45	11,50	10,06	1,43	13,15	9,44	3,70	1,65	2,13	2,84
M05-2X/aug-cc-pVTZ	12,11	17,73	-5,61	9,85	20,87	-11,02	11,52	13,69	-2,17	12,96	12,49	0,47	1,64	1,29	1,09
M05-2X/ma-TZVP	12,08	17,51	-5,42	9,81	20,71	-10,91	11,44	13,48	-2,04	12,91	12,25	0,66	1,59	1,20	1,08
M05-2X/MG3S	12,25	17,89	-5,64	9,98	21,07	-11,09	11,68	13,89	-2,21	13,12	12,62	0,49	1,78	1,45	1,19
M06-2X/6-31+G(d,p)	10,33	16,04	-5,72	7,82	19,36	-11,54	9,80	12,89	-3,08	11,72	12,14	-0,41	0,10	0,19	0,23
M06-2X/aug-cc-pVDZ	10,81	14,54	-3,73	8,21	17,52	-9,31	10,22	11,31	-1,09	12,11	10,94	1,17	0,36	1,02	1,36
M06-2X/aug-cc-pVTZ	11,23	16,98	-5,74	8,79	20,03	-11,24	10,74	13,87	-3,13	12,41	12,80	-0,38	0,82	0,74	0,57
M06-2X/ma-TZVP	11,27	16,89	-5,62	8,83	20,01	-11,17	10,76	13,81	-3,06	12,49	12,76	-0,27	0,86	0,74	0,59
M06-2X/MG3S	11,34	17,19	-5,85	8,92	20,26	-11,34	10,87	14,08	-3,21	12,56	13,00	-0,44	0,95	0,91	0,68
MPWB1K/6-31+G(d,p)	9,84	15,42	-5,58	7,47	18,46	-10,99	9,35	11,49	-2,14	11,25	10,21	1,04	0,50	0,93	0,91
MPWB1K/aug-cc-pVDZ	10,03	13,08	-3,05	7,66	15,95	-8,29	9,57	9,28	0,29	11,53	8,26	3,27	0,28	1,94	2,41
MPWB1K/aug-cc-pVTZ	10,23	15,63	-5,41	7,96	18,36	-10,40	9,75	11,58	-1,83	11,56	10,15	1,41	0,10	0,71	0,88
MPWB1K/ma-TZVP	10,27	15,65	-5,38	8,01	18,43	-10,42	9,78	11,63	-1,85	11,62	10,20	1,42	0,07	0,67	0,86
MPWB1K/MG3S	10,34	15,86	-5,52	8,08	18,60	-10,52	9,88	11,84	-1,96	11,69	10,38	1,31	0,07	0,58	0,75
BB1K/6-31+G(d,p)	9,90	15,84	-5,94	7,60	19,19	-11,59	9,47	12,16	-2,68	11,34	10,77	0,57	0,40	0,61	0,61
BB1K/aug-cc-pVDZ	10,05	13,51	-3,46	7,75	16,67	-8,92	9,66	9,95	-0,29	11,59	8,83	2,75	0,21	1,61	2,01
BB1K/aug-cc-pVTZ	10,25	16,07	-5,82	8,04	19,09	-11,04	9,83	12,26	-2,43	11,61	10,73	0,88	0,07	0,40	0,49
BB1K/ma-TZVP	10,30	16,08	-5,79	8,10	19,16	-11,06	9,87	12,30	-2,43	11,69	10,78	0,90	0,08	0,40	0,49
BB1K/MG3S	10,37	16,29	-5,92	8,17	19,32	-11,15	9,97	12,51	-2,54	11,75	10,95	0,80	0,12	0,36	0,44
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	10,42	13,04	-2,62	8,00	16,63	-8,62	9,82	10,72	-0,90	11,70	10,80	0,90	0,04	1,25	1,66
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	10,43	15,50	-5,07	7,99	18,36	-10,37	9,84	12,31	-2,47	11,65	11,93	-0,28	0,01	0,37	0,49
CCSD(T)/CBS(D-T)	10,44	16,54	-6,11	7,98	19,09	-11,11	9,86	12,98	-3,13	11,63	12,41	-0,78			

^a Cálculos de geometria fixa realizados com a geometria obtida no nível de teoria M06-2X/ma-TZVP.

Tabela 3.3: Barreira clássica da reação direta (V_f^\ddagger), barreira clássica da reação reversa (V_b^\ddagger) e as energias (ΔE) para as reações de abstração da 3-penten-2-ona. Todas as energias estão em kcal/mol.

Nível de Teoria	3P2-R1$_{\alpha'}$			3P2-R2$_{\alpha}$			3P2-R3$_{\beta}$			3P2-R4$_{\gamma}$			EAM 1	EAM 2	EAM 3
	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE	V_f^\ddagger	V_b^\ddagger	ΔE			
M052X/6-31+G(d,p)	11,32	17,78	-6,46	17,20	9,05	8,15	17,63	8,38	9,25	9,81	27,89	-18,08	0,99	0,88	0,97
M052X/aug-cc-pVDZ	12,28	15,20	-2,92	18,74	6,57	12,16	19,08	6,14	12,94	10,48	25,22	-14,73	2,15	2,38	3,18
M052X/aug-cc-pVTZ	12,17	18,45	-6,28	18,19	10,29	7,90	18,53	9,34	9,18	10,57	28,75	-18,17	1,87	1,37	1,29
M052X/ma-TZVP	12,15	18,26	-6,12	18,20	10,18	8,02	18,55	9,15	9,39	10,53	28,49	-17,95	1,86	1,32	1,29
M052X/MG3S	12,31	18,55	-6,24	18,26	10,53	7,72	18,57	9,31	9,25	10,72	28,84	-18,11	1,97	1,47	1,35
M062X/6-31+G(d,p)	10,40	17,33	-6,93	16,11	9,49	6,62	15,99	9,17	6,81	8,91	26,16	-17,25	0,15	0,26	0,27
M062X/aug-cc-pVDZ	10,88	15,87	-4,99	17,12	8,06	9,06	16,95	7,93	9,02	9,17	24,62	-15,45	0,53	1,16	1,54
M062X/aug-cc-pVTZ	11,29	17,87	-6,59	16,99	10,68	6,31	16,82	10,12	6,70	9,66	26,86	-17,19	0,69	0,63	0,54
M062X/ma-TZVP	11,32	17,79	-6,46	17,16	10,75	6,41	16,99	10,10	6,88	9,68	26,67	-16,98	0,79	0,70	0,59
M062X/MG3S	11,39	18,02	-6,63	17,08	10,89	6,18	16,87	10,10	6,76	9,78	26,98	-17,19	0,78	0,70	0,59
MPWB1K/6-31+G(d,p)	9,83	15,86	-6,02	16,09	8,91	7,18	16,03	7,99	8,04	8,02	25,79	-17,77	0,50	0,88	0,84
MPWB1K/aug-cc-pVDZ	10,02	13,64	-3,62	16,74	7,04	9,70	16,62	6,12	10,50	8,05	23,49	-15,43	0,56	1,95	2,36
MPWB1K/aug-cc-pVTZ	10,19	15,73	-5,54	16,63	9,64	6,99	16,52	8,22	8,30	8,31	25,73	-17,42	0,40	0,74	0,82
MPWB1K/ma-TZVP	10,24	15,76	-5,52	16,67	9,73	6,94	16,58	8,29	8,28	8,36	25,75	-17,39	0,40	0,71	0,80
MPWB1K/MG3S	10,31	15,87	-5,56	16,67	9,78	6,89	16,55	8,27	8,27	8,45	25,92	-17,47	0,36	0,65	0,75
BB1K/6-31+G(d,p)	9,88	16,44	-6,56	16,10	9,73	6,36	16,08	8,71	7,37	8,06	26,35	-18,29	0,47	0,53	0,44
BB1K/aug-cc-pVDZ	10,03	14,23	-4,19	16,70	7,84	8,86	16,61	6,81	9,80	8,07	24,06	-15,99	0,54	1,61	1,91
BB1K/aug-cc-pVTZ	10,20	16,31	-6,11	16,59	10,45	6,14	16,52	8,92	7,59	8,32	26,30	-17,97	0,39	0,57	0,52
BB1K/ma-TZVP	10,26	16,34	-6,08	16,64	10,54	6,10	16,58	8,99	7,58	8,38	26,31	-17,93	0,39	0,57	0,53
BB1K/MG3S	10,32	16,45	-6,13	16,64	10,58	6,05	16,55	8,97	7,58	8,46	26,48	-18,02	0,34	0,52	0,49
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	10,52	15,44	-6,86	16,20	6,23	9,98	16,59	7,63	8,96	8,98	24,69	-15,71	0,07	1,24	1,66
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	10,50	16,79	-6,29	16,14	8,71	7,43	16,46	8,93	7,54	8,98	26,33	-17,35	0,02	0,37	0,49
CCSDT-CBS _{D-T} ^a	10,50	17,6	-6,86	16,12	9,76	6,36	16,41	9,48	6,93	8,98	27,03	-18,04			

^a Cálculos de geometria fixa realizados com a geometria obtida no nível de teoria M06-2X/ma-TZVP.

Por fim, destaca-se que, assim como para a reação da 2-butanona + H, o funcional M06-2X demonstrou um excelente desempenho. Mais especificamente, apresentou erros inferiores a 0,25 kcal/mol quando combinado a base de Pople 6-31+G(d,p).

Por fim, avaliamos o desempenho dos diferentes funcionais e bases para a descrição energética das abstrações da 3-penten-2-ona. Novamente, foi observado que o nível de teoria M05-2X/aug-cc-pVDZ apresentou as descrições mais pobres para a energética. Mais especificamente, esta aproximação produz erros absolutos de, 2,15, 2,38 e 3,18 kcal/mol para EAM1-EAM3, respectivamente. Novamente, o nível de teoria que com os menores valores para todos os EAMs foi o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Dessa forma, este nível de teoria foi escolhido para ser utilizado tanto na busca conformacional, quanto na obtenção dos parâmetros cinéticos para todas as reações estudadas neste trabalho.

Tabela 3.4: Altura da barreira clássica para as reações direta, calculadas entre os conformeros mais estáveis da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona e estados de transição correspondentes a estas reações, no nível M06-2X/6-31+G(d,p) (V_{DFT}^\ddagger) e no nível CCSD(T)/CBS_{D-T} ($V_{\text{CCSD(T)}}^\ddagger$). Todos os valores estão em kcal/mol.

Reação	2-butanona		2-pentanona		3-penten-2-ona	
	V_{DFT}^\ddagger	$V_{\text{CCSD(T)}}^\ddagger$	V_{DFT}^\ddagger	$V_{\text{CCSD(T)}}^\ddagger$	V_{DFT}^\ddagger	$V_{\text{CCSD(T)}}^\ddagger$
R1 _{α'}	10,33	10,44	10,34	10,42	10,39	11,08
R2 _{α}	8,02	8,08	7,91	7,84	16,56	17,14
R3 _{β}	12,39	12,35	9,83	9,83	14,52	15,47
R4 _{γ}			11,57	11,48	8,90	9,58

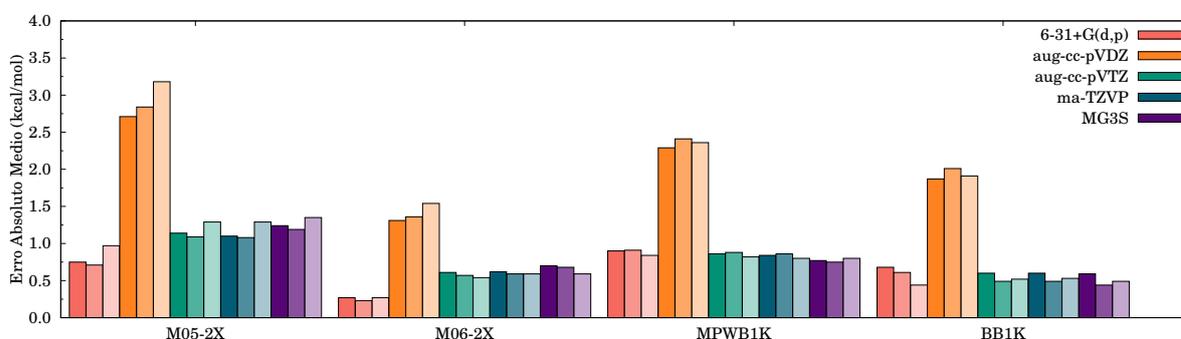


Figura 3.3: Erro absoluto médio (EAM3), em kcal/mol, obtidos através de cálculos *single-point* e com CCSD(T)/CBS_(D-T) como *benchmark*. Completamente opaco, 75% e 35% de transparência corresponde as abstrações da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona, respectivamente.

Para confirmar a acurácia do nível de teoria escolhido, foram realizados cálculos de

single-point no nível CCSD(T)/CBS_(D-T) utilizando agora as geometrias otimizadas no nível M06-2X/6-31+G(d,p), para todas três cetonas investigadas. As alturas de barreiras clássica para as reações diretas são apresentadas na Tabela 3.4. É possível observar que os valores obtidos pela abordagem DFT escolhida encontram-se em excelente concordância com os obtidos no nível *Coupled Cluster*. A Figura 3.3 resume os valores de EAM3 para diferentes combinações entre funcionais e bases para as abstrações da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona. Daqui em diante, todos os resultados apresentados foram obtidos pelo nível de teoria validado, ou seja, M06-2X/6-31+G(d,p).

3.3 Análise Conformacional

Em uma primeira etapa, foram aplicadas à busca conformacional dos reagentes e estados de transição, diferentes pré-condições, em função do número de ângulos diedros ϕ_t para cada estrutura. O total de estruturas para a busca sistemática foi obtida de acordo com a Eq. (3.3). A Tabela 3.5 resume os ângulos diedros incluídos na busca conformacional de cada espécie, os valores, em graus, para os ângulos de rotação, o número de estruturas geradas na busca sistemática (K_1), o número de estruturas consideradas na busca estocástica (K_2), o número de estruturas finais encontradas pela etapa *low-level* (J_{LL}) e o número de estruturas obtidas após a reotimização em *high-level* (J_{HL}), sem a inclusão dos enantiômeros. Todos os cálculos *high-level* foram realizados no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p).

Os confôrmeros encontrados através das torções dos ângulos diedros, ϕ_t , foram nomeados com a inclusão das metilas e, de acordo com as recomendações sugeridas por Papajak *et. al* [81] (Tabela 3.6). Todas as informações a respeito dos i_x -confôrmeros ($x = 2$ -butanona e estados de transição), encontrados através das torções dos ângulos diedros, são listadas na Tabela 3.7. Seis confôrmeros foram encontrados para a 2-butanona, com o mais estável **2B-T-G+G+**, com os ângulos diedros no intervalo [185°, 70°, 60°]. Os confôrmeros de maior energia **2B-G+G+G+** e **2B-g-G+G+** estão localizados a 1,24 e 1,37 kcal/mol, respectivamente.

Para as abstrações de hidrogênio do carbono α' , correspondente ao canal reacional 2B-

Tabela 3.5: Ângulos diedros incluídos, variação, em graus, para os ângulos de rotação, o número de estruturas da busca sistemática (K_1), o número de estruturas da busca estocástica (K_2), estruturas finais encontradas em *low-level* (J_{LL}) e estruturas obtidas após a reotimização em *high-level* (J_{HL}).

2-butanona + H						
Sistema	ϕ_t	Ângulos	K_1	K_2	J_{LL}	J_{HL}
2B	ϕ_2	(0,30,60,90,120,180)	6	200	4	3
TS1	ϕ_1	(0,30,60,90,120,180)	36	200	3	3
	ϕ_2	(0,30,60,90,120,180)				
TS2	ϕ_2	(0,30,60,90,120,180)	6	200	2	2
TS3	ϕ_2	(0,30,60,90,120,180)	54	200	5	5
	ϕ_3	(0,30,60,90,120,180,240,300,360)				
2-pentanona + H						
Sistema	ϕ_t	Ângulos	K_1	K_2	J_{LL}	J_{HL}
2P	ϕ_2	(0,60,120,180,240,360)	36	200	7	6
	ϕ_3	(0,60,120,180,240,360)				
TS1	ϕ_1	(60,120,180,300,360)	75	200	7	7
	ϕ_2	(60,120,180)				
	ϕ_3	(60,120,180,300,360)				
TS2	ϕ_2	(0,30,60,120,180,240,300,360)	64	200	6	6
	ϕ_3	(0,30,60,120,180,240,300,360)				
TS3	ϕ_2	(0,30,60,120,180,240,300,360)	64	200	4	4
	ϕ_3	(0,30,60,120,180,240,300,360)				
TS4	ϕ_2	(0,60,120,180)	100	200	12	9
	ϕ_3	(0,30,60,120,180)				
	ϕ_4	(0,30,60,120,180)				
3-penten-2-ona + H						
Sistema	ϕ_t	Ângulos	K_1	K_2	J_{LL}	J_{HL}
3P2	ϕ_2	(60,180,300)	3	200	4	4
TS1	ϕ_1	(60,180,300)	9	200	4	4
	ϕ_2	(60,180,300)				
TS2	ϕ_2	(60,180,300)	3	200	2	2
TS3	ϕ_2	(60,180,300)	3	200	3	3
TS4	ϕ_2	(60,180,300)	9	200	2	2
	ϕ_3	(60,180,300)				

CRC1, foram encontrados seis confôrmers distinguíveis, sendo o de mais baixa energia o **TS1-T+g-G+**, com ângulos diedros no intervalo $[175^\circ, 279^\circ, 59^\circ]$. Este rotâmero é mais estável que os confôrmers **TS1-G+g-G+** e **TS1-g+g+G+** em apenas 0,98 e 1,33 kcal/mol. A abstração de hidrogênio a partir do carbono α corresponde a dois

Tabela 3.6: Nomenclatura de acordo com valor, em graus, para os ângulos diedros.

Nome	ϕ_t	Nome	ϕ_t
C	0	T	180
C+	(0,30]	T-	(180,210)
G+	(30,75]	A-	[210,255)
g+	(75,90]	a-	[255,270)
a+	(90,105]	g-	[270,285)
A+	(105,150]	G-	[285,330)
T+	(150,180]	C-	[330,360)

Tabela 3.7: Confôrmeros de mais baixa energia para a 2-butanona e os caminhos reacionais correspondentes 2B-CRC1-2B-CRC4, ângulos diedros e a diferença de energia entre eles. Todos os valores encontram-se em kcal/mol. Os enântiômeros conformacionais foram omitidos.

2-butanona			2B-CRC1		
Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	U_{i_R}	Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	$U_{i_{\ddagger}}$
2B-T-G+G+	(185,070,060)	0,00	TS1-T+g-G+	(175,279,059)	0,00
2B-G+G+G+	(049,043,058)	1,24	TS1-G+g-G+	(056,276,057)	0,98
2B-g-G+G+	(270,046,061)	1,37	TS1-g+g+G+	(083,083,060)	1,33
2B-CRC2/2B-CRC4			2B-CRC3		
Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	$U_{i_{\ddagger}}$	Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	$U_{i_{\ddagger}}$
TS2-T+G-G+	(171,292,050)	0,00	TS3-T+G+G-	(167,043,293)	0,00
TS2-G-G-G+	(325,310,056)	1,23	TS3-T+G+T+	(175,048,179)	0,35
			TS3-g+G+T+	(087,072,178)	0,86
			TS3-G+G+G-	(050,050,287)	0,99
			TS3-G+G+G+	(039,047,052)	1,05

canais reacionais, aqui nomeados por, 2B-CRC2 e 2B-CRC4, uma vez que, as estruturas do TS não podem ser alcançadas por rotação interna. Nesse caso, os diedros em TS2 correspondem as geometrias em TS4 com ângulos em $360^\circ - \phi_t$ ($t = 1, 2$ ou 3).

O confôrmero mais estável para o caminho reacional 2B-CRC2, **TS2-T+G-G+**, com os ângulos diedros no intervalo $[171^\circ, 292^\circ, 50^\circ]$, é energeticamente mais estável que **TS2-G-G-G+** em 1,23 kcal/mol. Por fim, para a abstração do carbono β foram localizados dez conformações, que podem ser encontradas através rotação interna dos ângulos diedros, sendo a mais estável **TS3-T+G+G-**, com os ângulos no intervalo $[167^\circ, 43^\circ, 293^\circ]$. Os

conformêros **TS3-T+G+T+**, **TS3-g+G+T+**, **TS3-G+G+G-** e **TS3-G+G+G+** são apenas 0,35, 0,86, 0,99 e 1,05 kcal/mol menos estáveis que **TS3-T+G+G-**. A Figura 3.4 apresenta a representação tridimensional de todas as estruturas distinguíveis, incluindo enantiômeros torcionais para os pontos estacionários desta reação.

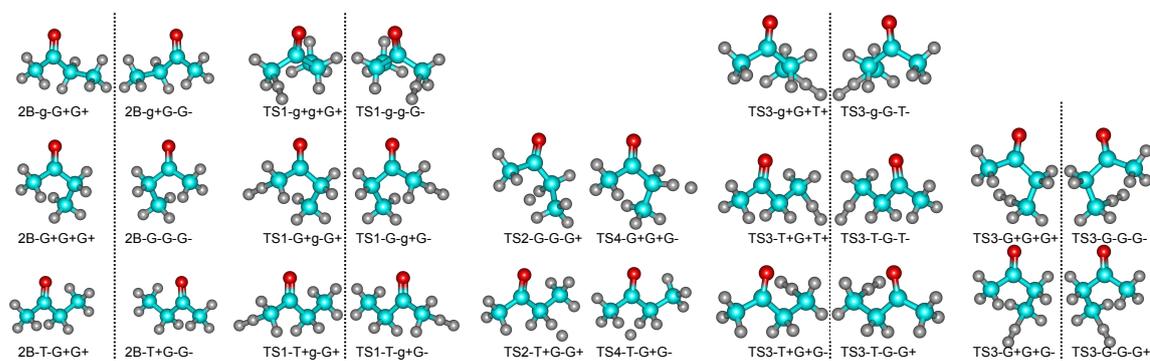


Figura 3.4: Conformêros distinguíveis encontrados através das torções dos ângulos diedros dos pontos estacionários gerados pelas reações (2B-R1_{α'})-(2B-R3_β). As diferenças energéticas são listadas na Tabela 3.7.

Para a 2-pentanona, nota-se a inclusão de um grau de liberdade rotacional comparativamente à 2-butanona. Como consequência, espera-se um maior número de conformações para os pontos estacionários gerados por estas reações. A Tabela 3.8 lista todas as informações a respeito dos i_x ($x = 2$ -pentanona e estados de transição) conformêros encontrados através das torções dos ângulos diedros. Doze conformêros foram encontrados para a 2-pentanona, sendo o mais estável **2P-T+G-T+T+**, com ângulos diedros no intervalo [167°, 290°, 167°, 180°]. Os conformêros de maior energia **2P-T+TT+**, **2P-G+G+T+T+**, **2P-G+T+T+T**, **2P-a+TT-T** e **2P-G+g-T+A+** estão localizados a 0,15, 0,85, 1,20, 1,22 e 2,96 kcal/mol respectivamente.

Para as abstrações de hidrogênio que ocorrem no carbono α' , e que correspondem ao canal reacional 2P-CRC1, foram encontradas catorze conformêros distinguíveis, sendo o conformêro **TS1-T+G-T+T** o de mais baixa energia, com ângulos diedros no intervalo [164°, 291°, 167°, 180°]. As abstrações nos carbonos α e β correspondem a quatro caminhos reacionais (2P-CRC2/2P-CRC5 e 2P-CRC3/2P-CRC6), uma vez que, os enantiômeros correlacionados ao TS2 e ao TS3 não são atingidos por rotação interna. Sendo assim, os diedros de TS2 e TS3 correspondem a $360^\circ - \phi_t$ os do TS5 e TS6.

Tabela 3.8: Confôrmeros de mais baixa energia para a 2-pentanona e os caminhos reacionais correspondentes 2P-CRC1-2P-CRC6, ângulos diedros e a diferença de energia entre eles. Todos os valores encontram-se em kcal/mol. Os enântiômeros conformacionais foram omitidos.

2-Pentanona			2P-CRC1		
Confôrmero	$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$	U_{i_R}	Confôrmero	$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$	$U_{i_{\ddagger}}$
2P-T+G-T+T+	(167,290,167,180)	0,00	TS1-T+G-T+T	(164,291,167,180)	0,00
2P-T+TT+T	(175,180,172,180)	0,15	TS1-G+G+T+T	(061,061,166,180)	0,10
2P-G+G+T+T+	(055,060,165,178)	0,85	TS1-T+G-G-T	(175,289,327,180)	0,16
2P-G+T+T+T	(051,177,165,180)	1,20	TS1-T+TT+T	(175,180,167,180)	0,17
2P-a+TT-T	(092,180,190,180)	1,22	TS1-G+T+T+T	(058,177,165,180)	0,88
2P-G+g-T+A+	(052,271,173,115)	2,96	TS1-G+G+C-T+	(074,059,332,177)	1,10
			TS1-g+TC-T	(085,180,332,180)	1,22
2P-CRC2/2P-CRC5			2P-CRC3/2P-CRC6		
Confôrmero	$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$	$U_{i_{\ddagger}}$	Confôrmero	$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$	$U_{i_{\ddagger}}$
TS2-T+G-T+T	(169,287,170,180)	0,00	TS3-T-G+T-T+	(189,072,192,173)	0,00
TS2-T+T+T+T+	(171,174,170,179)	0,14	TS3-T+T+T+T+	(166,179,166,174)	0,20
TS2-T+G+T+T-	(179,069,175,181)	0,61	TS3-g+G+T-T+	(090,069,192,175)	0,58
TS2-G-T+T-T	(324,179,187,180)	1,13	TS3-G+T+T+T+	(051,174,172,174)	0,91
TS2-G-G-G-T	(320,292,320,180)	1,20			
TS2-G-g+T+T-	(325,084,176,182)	3,21			
2P-CRC4					
Confôrmero	$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$	$U_{i_{\ddagger}}$			
TS4-T+G-G+G-	(168,292,044,300)	0,00			
TS4-T+T+G+G+	(174,179,048,062)	0,28			
TS4-T+G-T-G+	(169,292,045,184)	0,46			
TS4-T+g-G+G+	(153,278,046,043)	0,70			
TS4-G+G+G-T+	(055,060,285,176)	1,60			
TS4-G+T+G+G+	(052,177,042,063)	1,61			
TS4-g+G+G+G+	(087,066,072,066)	1,65			
TS4-G+T+G+T	(052,177,042,180)	1,90			
TS4-G+T+G+G-	(049,178,043,297)	1,93			

Foram encontrados seis diferentes confôrmeros para o 2P-CRC2, em que o confôrmero mais estável, tem ângulos diedros no intervalo $[169^\circ, 287^\circ, 170^\circ, 180^\circ]$ e, o mais energético, **TS2-G-g+T+T-**, com ângulos diedro no intervalo $[325^\circ, 084^\circ, 176^\circ, 182^\circ]$, localizado a 3,21 kcal/mol. Para 2P-CRC3, foram encontrados quatro confôrmeros distinguíveis com o rotâmero **TS3-T-G+T-T+**, de ângulos diedros no intervalo $[189^\circ, 072^\circ, 192^\circ, 173^\circ]$,

mais estável 0,20, 0,58 e 0,91 kcal/mol que os confôrmeros **TS3-T+T+T+T+**, **TS3-g+G+T-T+** e **TS3-G+T+T+T+**. O caminho 2P-CRC4 foi o que gerou um maior número de confôrmeros indistinguíveis totalizando dezoito confôrmeros e com o mais estável **TS4-T+G-G+G-**, com ângulos diedros no intervalo $[168^\circ, 292^\circ, 044^\circ, 300^\circ]$, distante em energia em 1,90 e 1,93 kcal/mol dos confôrmeros **TS4-G+T+G+T** e **TS4-G+T+G+G-** mais energéticos.

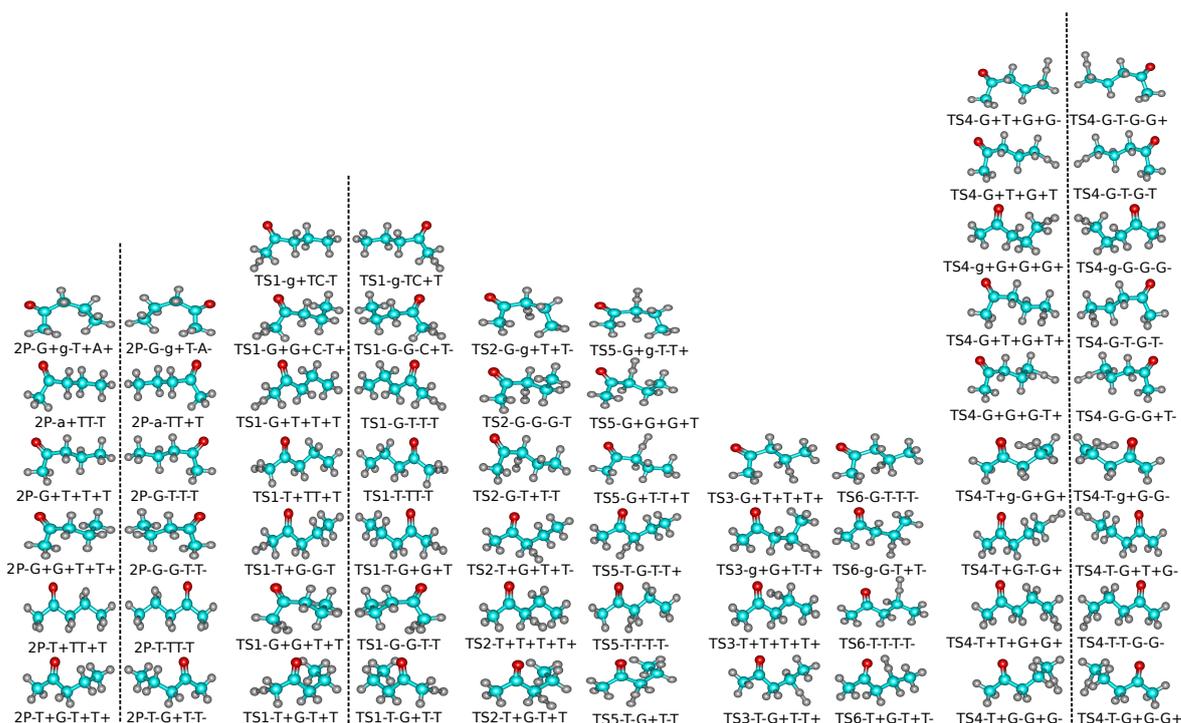


Figura 3.5: Confôrmeros distinguíveis encontrados através das torções dos ângulos diedros dos pontos estacionários gerados pelas reações (2P-R1 $_{\alpha'}$)-(2P-R4 $_{\gamma}$). As diferenças energéticas são listadas na Tabela 3.8.

Por fim, a Tabela 3.9 apresenta todas as informações a respeito dos i_x ($x = 3$ -penten-2-ona e estados de transição) confôrmeros encontrados via torção dos ângulos diedros. É possível observar que, com a inclusão de uma dupla ligação entre os carbonos α e β , observa-se uma redução no número de rotâmeros encontrados tanto para o reagente quanto para os estados de transição. Deste modo, localizamos cinco confôrmeros foram encontrados para a 3-penten-2-ona, sendo o mais estável **3P2-TTC**, com ângulos diedros no intervalo $[180^\circ, 180^\circ, 000^\circ]$. Os confôrmeros de maior energia **3P2-CTC**, **3P2-C-G+** e **3P2-CTC** estão localizados a 0,05, 4,19 e 4,21 kcal/mol, respectivamente. Para as

abstrações de hidrogênio que ocorrem a partir carbono α' , levando-nos ao canal reacional (3P2-CRC1), foram encontradas oito confôrmeros distinguíveis, sendo **TS1-T+T+C** o de mais baixa energia. Localizado no intervalo de ângulos $[178^\circ, 169^\circ, 000^\circ]$, este confôrmero é 0,05, 1,80 e 3,94 kcal/mol mais estável que os seus pares **TS1-C-G-A+**, **TS1-T-G-G-** e **TS1-C-C-a+**, respectivamente.

Tabela 3.9: Confôrmeros de mais baixa energia para a 3-penten-2-ona e os caminhos reacionais correspondentes 3P2-CRC1-3P2-CRC4, ângulos diedros e a diferença de energia entre eles. Todos os valores encontram-se em kcal/mol. Os enântiômeros conformacionais foram omitidos.

3-Penten-2-ona			3P2-CRC1		
Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	U_{i_R}	Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	U_{i_\ddagger}
3P2-TTC	(180,180,000)	0,00	TS1-T+T+C	(178,169,000)	0,00
3P2-CTC	(000,180,000)	0,05	TS1-C-G-A+	(353,317,121)	0,05
3P2-C-G+ C-	(351,337,075)	4,19	TS1-T-G-G-	(181,327,304)	1,80
3P2-CTC	(000,180,000)	4,21	TS1-C-C-a+	(342,333,097)	3,94
3P2-CRC2			3P2-CRC3		
Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	U_{i_\ddagger}	Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	U_{i_\ddagger}
TS2-T-T+C+	(206,179,008)	0,00	TS3-TTA+	(180,180,121)	0,00
TS2-C-T+C	(356,179,000)	0,04	TS3-CTA+	(000,180,121)	0,09
			TS3-CCT	(000,180,121)	1,95
3P2-CRC4					
Confôrmero	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	U_{i_\ddagger}			
TS4-T+G-C+	(179,301,259)	0,00			
TS4-CG-C+	(000,300,260)	0,16			

Nas abstrações que ocorrem nos carbonos α e β , correspondentes aos caminhos reacionais 3P2-CRC2 e 3P2-CRC3, foram encontrados dois e três confôrmeros, respectivamente. Para 3P2-CRC2, o confôrmero mais estável **TS2-T-T+C+**, com diedros localizados no intervalo $[206^\circ, 179^\circ, 008^\circ]$, encontra-se apenas 0,04 kcal/mol do confôrmero **TS2-C-T+C**. Já o confôrmero mais estável em 3P2-CRC3, **TS3-TTA+**, com diedros no intervalo $[180^\circ, 180^\circ, 121^\circ]$, difere em energia em 0,09 e 1,95 kcal/mol dos confôrmeros **TS3-CTA+** e **TS3-CCT**, respectivamente. Por fim, para as abstrações que ocorrem no carbono γ , correspondentes ao caminho 3P2-CRC4, foram encontrados quatro confôr-

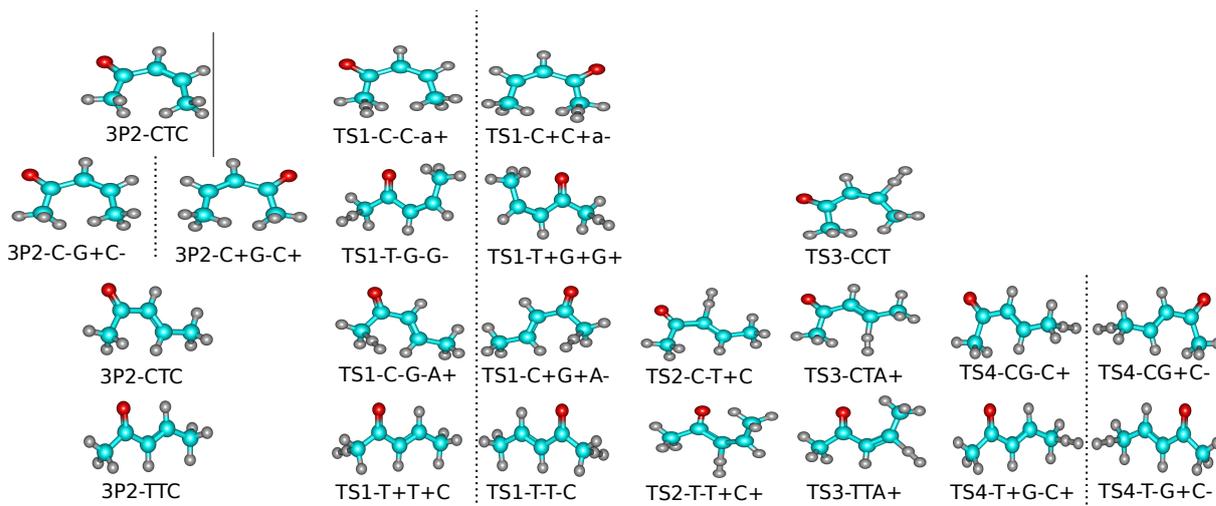


Figura 3.6: Conformêros distinguíveis encontrados através das torções dos ângulos diedros dos pontos estacionários gerados pelas reações (3P2-R1 $_{\alpha'}$)-(3P2-R4 $_{\gamma}$). As diferenças energéticas são listadas na Tabela 3.9.

meros distinguíveis, incluindo os enantiômeros, distantes energeticamente em apenas 0,16 kcal/mol. O conformêro mais estável **TS4-T+G-C+** apresenta diedros localizados no intervalo [179°, 301°, 259°].

3.4 Cinética e Dinâmica Química

3.4.1 Efeitos de Recruzamento (Variacional)

As constantes de velocidade térmica foram obtidas através de cálculos de dinâmica direta, utilizando o nível de teoria validado na Seção 3.2. As Tabelas 3.10-3.13 listam os coeficientes recruzamento para o i -ésimo caminho reacional (Γ_i^{CVT}), em temperaturas selecionadas, para cada um dos caminhos, nos diferentes canais conformacionais (CRC's) para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona pelo radical H. Para as reações envolvendo a 2-butanona, analisando-se os valores listados na Tabela 3.10, para os caminhos que compõe o canal 2B-CRC1, é possível observar um efeito variacional moderado (valores entre 0,600 até 0,900), com valores de Γ_i^{CVT} que variam de 0,892 até 0,999. Para 2B-CRC2 e 2B-CRC4, o efeito variacional apresenta uma diferença no comportamento entre os dois caminhos, sendo que no caminho 1 (2B-C1) praticamente não há efeito de recruzamento, com valores que variando de 0,999 até

0,914, dentro da faixa de temperaturas deste estudo. Já no caminho 2, tido como mais energético, o efeito do recruzamento nas constantes de velocidade é maior, uma vez que, o estado de transição correspondente encontra-se deslocado para o lado dos reagentes. O efeito variacional neste caminho vão de 0,781 a 0,653. Um comportamento similar pode ser observado no caminho 2 para 2B-CRC2 e 2B-CRC4, e para os caminhos 3 e 4 do 2B-CRC3. Nestes casos os estados de transição encontram-se mais deslocados para a região dos produtos. O caminho 4 deste canal reativo apresenta valores que variam de 0,634 a 0,611. Para os caminhos 1 e 2, por exemplo, com o aumento da temperatura nota-se que o efeito variacional tende a uma unidade. Por outro lado, verificou-se que para o caminho 5, um efeito variacional moderado é verificado com o aumento da temperatura.

Para as reações envolvendo a 2-pentanona (Tabelas 3.11 e 3.12), a partir de uma análise dos sete caminhos é possível observar, para 2P-CRC1, um efeito variacional moderado para o caminho 1, com valores que vão de 0,935 até 0,841. Para os caminhos de 4 a 7, os efeitos de recruzamento são menores e, próximos a uma unidade. Para os caminhos 2 e 3, o efeito de recruzamento é maior, devido a maior proximidade dos TS's com a região dos reagentes. O valores para o efeito variacional nestes caminhos vão de 0,729 até 0,701 e 0,649 até 0,642, respectivamente. Para 2P-CRC2 e 2P-CRC5, os caminhos 1 e 4, possuem baixo efeito variacional, com valores muito próximos a unidade e, com pouca variação ao longo da faixa de temperaturas. Para os caminhos 2, 5 e 6 as variações dos efeitos de recruzamento é maior a medida que a temperatura aumenta. Os valores vão de 0,893 até 0,814, 0,845 até 0,741 e 0,989 até 0,831, respectivamente. O caminho 3 é o que apresenta maior efeito de recruzamento em 2P-CRC2 e 2P-CRC5, uma vez que, mostra ter TS's correspondentes mais próximos da região dos reagentes.

Para esta mesma reação, em 2P-CRC3/2P-CRC6, os caminhos 1 e 2 apresentam efeitos de recruzamento baixos com valores próximos a um. Já os caminhos 3 e 4 apresentam efeitos variacionais de moderados a alto, pois os estados de transição encontram-se mais próximos da região dos produtos. Os recruzamentos nestes caminhos apresentam valores que vão de 0,828 a 0,793 e 0,558 a 0,577, respectivamente. Para 2P-CRC4, os caminhos 1, 2, 7 e 8 apresentam efeitos variacionais moderados com valores variando de 0,643 até

0,789, 0,625 até 0,759, 0,571 até 0,596 e 0,659 até 0,825, respectivamente. Os caminhos 3, 4, 6 e 9 apresentam baixos efeitos variacionais com valores próximos a um.

Por fim, para as reações de abstração da 3-penten-2-ona (Tabela 3.13), os caminhos 2 e 4, em 3P2-CRC1, apresentam efeitos variacionais moderados com valores variando de 0,969 até 0,984 e 0,962 até 0,960, respectivamente. Os caminhos 1 e 3 os efeitos de recruzamento são maiores, pois os estados de transição correspondentes encontram-se deslocados para a região dos reagentes. Os efeitos de recruzamento nestes caminhos apresentam valores que vão de 0,672 até 0,683 e 0,852 até 0,840, respectivamente. Para 3P2-CRC2, há um baixo efeito variacional para o caminho reacional mais estável, com valores próximos a um e um elevado efeito de recruzamento para o caminho reacional de maior energia, devido a sua proximidade com a região dos produtos. Em 3P2-CRC3, assim como os demais TS's de elevados efeitos variacionais, os pertencentes aos caminhos 1 e 2, também encontram-se deslocados para a região dos reagentes e, por isso apresentam elevados efeitos variacionais, que aumentam de acordo com o aumento da temperatura. O caminho 3 deste CRC apresenta baixo efeito variacional. O canal reacional 3P2-CRC4 apresenta baixos efeitos de recruzamento para todos os caminhos que o compõe.

Tabela 3.10: Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 2B-CRC1-2B-CRC4 para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, pelo radical H.

T (K)	2B-CRC1			2B-CRC2/2B-CRC4		2B-CRC3				
	2B-C1	2B-C2	2B-C3	2B-C1	2B-C2	2B-C1	2B-C2	2B-C3	2B-C4	2B-C5
250	0,998	0,982	0,998	0,999	0,781	0,982	0,987	0,342	0,634	0,966
600	0,999	0,953	0,998	0,973	0,708	0,996	0,995	0,465	0,672	0,969
900	0,999	0,929	0,998	0,951	0,685	0,998	0,996	0,487	0,646	0,971
1500	0,999	0,906	0,998	0,930	0,665	0,999	0,997	0,491	0,624	0,951
2500	0,999	0,892	0,998	0,914	0,653	0,999	0,998	0,482	0,611	0,935

Tabela 3.11: Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 2P-CRC1 e 2P-CRC2/2P-CRC5 para as reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona, pelo radical H.

T (K)	2P-CRC1							2P-CRC2/2P-CRC5					
	2P-C1	2P-C2	2P-C3	2P-C4	2P-C5	2P-C6	2P-C7	2P-C1	2P-C2	2P-C3	2P-C4	2P-C5	2P-C6
250	0,935	0,729	0,649	0,993	0,985	0,993	0,988	0,996	0,893	0,402	0,999	0,845	0,989
600	0,907	0,737	0,662	0,997	0,990	0,996	0,992	0,995	0,852	0,381	0,996	0,806	0,916
900	0,886	0,730	0,657	0,998	0,991	0,996	0,993	0,995	0,838	0,373	0,995	0,790	0,886
1500	0,861	0,716	0,650	0,998	0,991	0,996	0,993	0,994	0,825	0,379	0,994	0,774	0,854
2500	0,841	0,701	0,642	0,998	0,991	0,996	0,993	0,994	0,814	0,347	0,994	0,741	0,831

Tabela 3.12: Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 2P-CRC3/2P-CRC6 e 2P-CRC4 para as reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona, pelo radical H.

T (K)	2P-CRC3/2P-CRC6				2P-CRC4								
	2P-C1	2P-C2	2P-C3	2P-C4	2P-C1	2P-C2	2P-C3	2P-C4	2P-C5	2P-C6	2P-C7	2P-C8	2P-C9
250	0,990	0,972	0,828	0,558	0,643	0,625	0,999	0,957	0,819	0,973	0,571	0,659	0,993
600	0,998	0,989	0,851	0,619	0,755	0,738	0,998	0,944	0,827	0,959	0,619	0,788	0,961
900	0,999	0,992	0,846	0,603	0,777	0,757	0,997	0,940	0,828	0,954	0,627	0,813	0,942
1500	0,999	0,993	0,827	0,587	0,788	0,762	0,995	0,937	0,825	0,949	0,607	0,824	0,924
2500	0,999	0,993	0,793	0,577	0,789	0,759	0,995	0,936	0,819	0,947	0,596	0,825	0,912

Tabela 3.13: Coeficientes de recruzamento individuais (Γ_i^{CVT}) para os i -ésimos caminhos de 3P2-CRC1-3P2-CRC4 para as reações de abstração de hidrogênio da 3-penten-2-ona, pelo radical H.

T (K)	3P2-CRC1				3P2-CRC2		3P2-CRC3			3P2-CRC4	
	3P2-C1	3P2-C2	3P2-C3	3P2-C4	3P2-C1	3P2-C2	3P2-C1	3P2-C2	3P2-C3	3P2-C1	3P2-C2
250	0,672	0,969	0,852	0,962	0,999	0,175	0,196	0,190	0,987	0,999	0,995
600	0,693	0,981	0,833	0,961	0,995	0,406	0,191	0,181	0,999	0,999	0,989
900	0,693	0,983	0,873	0,960	0,993	0,371	0,179	0,176	0,998	0,999	0,988
1500	0,689	0,984	0,853	0,960	0,992	0,348	0,170	0,171	0,996	0,998	0,987
2500	0,683	0,984	0,840	0,960	0,991	0,338	0,166	0,168	0,996	0,998	0,986

3.4.2 Efeitos de Tunelamento Quântico

Os coeficientes de transmissão semiclássico para os i -ésimos caminhos reacionais para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona estão representados na Figura 3.7. A baixas temperaturas, as reações apresentam altos coeficientes de tunelamento e, a medida que a temperatura aumenta, esses coeficientes tendem a unidade. Para as reações envolvendo a 2-butanona, os caminhos pertencentes a 2B-CRC1 apresentam coeficientes de tunelamento com valores próximos. A 250 e 300 K, por exemplo, esses coeficientes correspondem a 40,23, 40,26 e 38,48 e 13,18, 13,15 e 13,02, respectivamente. A baixas temperaturas, com exceção de 4 e 5, todos os demais caminhos de 2B-CRC3 também apresentam contribuições de tunelamento próximas. A 250 K, estes valores correspondem a 30,20, 28,58, 29,08 para os caminhos 1-3 e, 40,06 e 39,40 para os caminhos 4 e 5. Por fim, para 2B-CRC2/2B-CRC4 em baixas temperaturas, as contribuições do tunelamento são inferiores a 2B-CRC1 e 2B-CRC3, a 250 K, o κ_i^{SCT} para os caminhos que compõe este caminho reacional são 12,29 e 10,29.

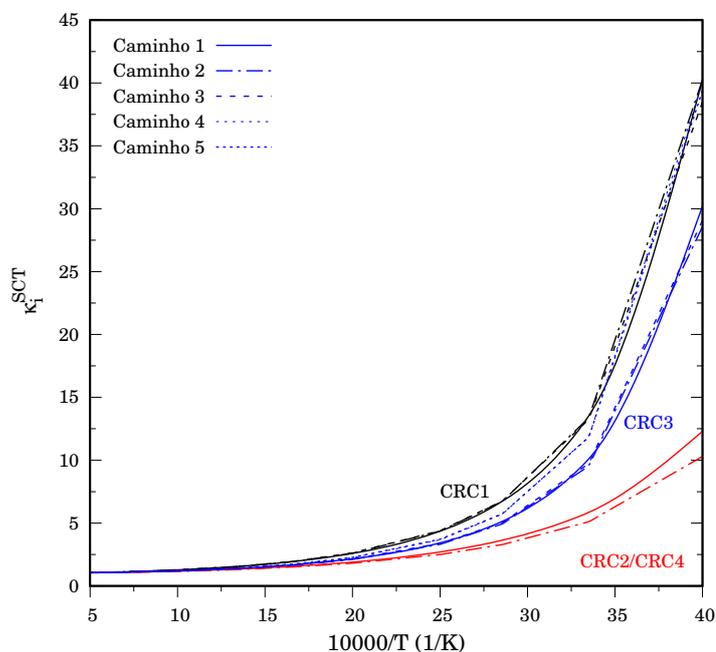


Figura 3.7: Coeficientes de transmissão semiclássico individuais (κ_i^{SCT}) para os canais conformacionais de 2B-CRC1-2B-CRC4 das reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona.

Uma maior variação entre os coeficientes de transmissão semiclássico pode ser observado para as reações que envolvem a 3-penten-2-ona (Figura 3.8). Para 3P2-CRC1, os

caminhos menos energéticos 1 e 2 apresentam um menor tunelamento. A 250 K, por exemplo, estes coeficientes correspondem a 35,93 e 35,32, respectivamente, enquanto que, para os caminhos mais energéticos, os valores de κ_i^{SCT} são 47,82 e 53,46. Em 3P2-CRC2, o coeficiente de tunelamento do caminho de mais baixa energia é maior comparativamente ao caminho mais energético. A 250 K, o valor de κ_i^{SCT} são iguais a 10,71 e 4,67, respectivamente. Para 3P2-CRC3, os caminhos 1 e 3 apresentam coeficientes de tunelamento próximos com valores que correspondem a 17,50 e 16,62, respectivamente, a 250 K. Para o caminho 2, nesta mesma temperatura a diferença do κ_i^{SCT} chega a ser de dez unidades correspondendo a 27,90. Por fim, para 3P2-CRC4, o caminho de maior energia apresenta maiores valores de κ_i^{SCT} . A 250 K, estes valores correspondem a 20,42 e 31,18, respectivamente.

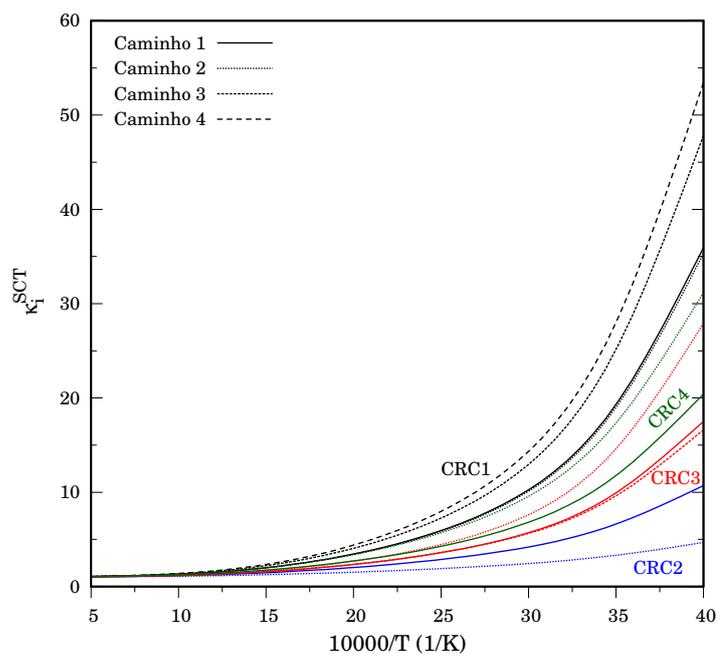


Figura 3.8: Coeficientes de transmissão semiclássico individuais (κ_i^{SCT}) para os canais conformacionais de 2B-CRC1-2B-CRC4 das reações de abstração de hidrogênio da 3-penten-2-ona.

A Figura 3.9 mostra os coeficientes de transmissão para os caminhos reacionais das abstrações de hidrogênio da 2-pentanona. De forma análoga a 2-butanona, os caminhos reacionais que correspondem as abstrações que ocorrem em CH_2 apresentam um menor coeficiente de transmissão quando comparado aos demais CRC's. Para 2P-CRC2/2P-CRC5 e 2P-CRC3/2P-CRC6, a 250 K, estes valores encontram-se na faixa de 10,18 a 12,94

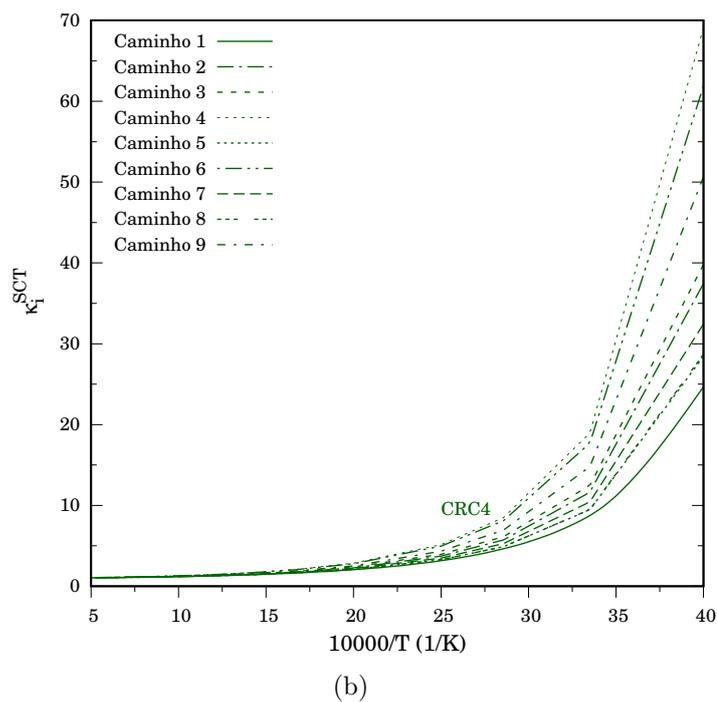
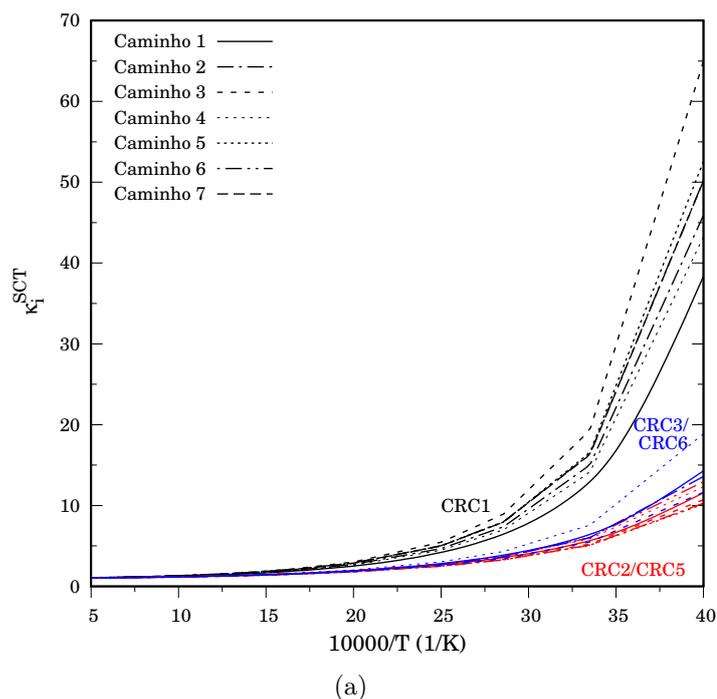


Figura 3.9: Coeficientes de transmissão semiclássico individuais (κ_i^{SCT}) para os canais conformacionais de 2P-CRC1-2P-CRC6 das reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona.

e 11,63 a 18,86, respectivamente. Para 2P-CRC1, o caminho de menor energia corresponde também ao que apresenta um menor valor de κ_i^{SCT} , enquanto que, o caminho 3 é o que apresenta o maior coeficiente de tunelamento. A 250 K, estes valores estão em um intervalo que varia de 38,37 a 65,00. Por fim, para 2P-CRC4, o caminho 1 também corresponde

ao caminho com menor contribuição do tunelamento quântico, correspondendo a 24,66, a 250 K. Os caminhos 4 e 6 são os que apresentam maiores coeficientes de tunelamento, com valores de κ_i^{SCT} correspondendo a 69,10 e 61,88, respectivamente. Assim como observado para as outras reações discutidas anteriormente, a medida que a temperatura aumenta, o valor de κ_i^{SCT} para todos os caminhos reacionais tende a uma unidade.

Para compreender as diferenças observadas nas magnitudes dos coeficientes de transmissão semiclássicos, obtidos com a aproximação SCT, é preciso analisar as energias de tunelamento representativo (*Representative Tunneling Energy* - RTE), a 250 K, e os valores de *turning points*, que correspondem aos extremos nas coordenadas das reações, sobre um potencial adiabático do estado eletrônico fundamental. Quanto maior a diferença entre o RTE e a barreira adiabática (V_a^G), maior é o indicativo de que os coeficientes semiclássicos de transmissão serão altos. Para a 2-butanona (Tabela 3.14), essa diferença de energia, varia de 2,89 a 2,99 kcal/mol para 2B-CRC1 e de 3,41 a 3,73 kcal/mol para 2B-CRC3. Para 2B-CRC2 e 2B-CRC4 os valores são de 1,59 e 1,90 kcal/mol para os caminhos 1 e 2, respectivamente. Dessa maneira, é coerente que os valores de κ_i^{SCT} para 2B-CRC1 e 2B-CRC3 sejam superiores aos valores de 2B-CRC2 e 2B-CRC4.

Para o caso da reação da 3-penten-2-ona (Tabela 3.15), mais especificamente para 3P2-CRC1, nota-se que os caminhos 3 e 4 são os que apresentam a maior diferença entre a energia RTE e a energia vibracional adiabática, com valores equivalentes a 3,10 e 3,09 kcal/mol, respectivamente e, portanto, coerente com os maiores coeficientes de tunelamento evidenciados na Figura 3.8. Para 3P2-CRC2, em que a contribuição de tunelamento é ainda mais discrepante entre os dois caminhos é possível observar que o $\Delta(V_a^G - RTE)$ é de apenas 0,04 kcal/mol para o caminho 2, justificando os baixos valores de κ_i^{SCT} ainda que em baixas temperaturas. A mesma tendência segue para os CRC's 3 e 4, em que, para 3P2-CRC3, o caminho 2 que apresenta maior contribuição de tunelamento, tem $\Delta(V_a^G - RTE)$ maior em 0,22 e 0,67 kcal/mol que os caminhos 1 e 3, respectivamente.

Para a 2-pentanona, em 2P-CRC1, o caminho 3, apresenta um maior coeficiente de transmissão, a diferença entre as energias V_a^G e RTE também é a maior dentre a dos demais caminhos, apresentando coerência com os resultados listados na Figura 3.9 (a). Os

Tabela 3.14: Energia representativa do tunelamento (RTE) a 250 K e o ponto máximo da energia vibracional adiabática para as curvas de potencial adiabáticas do estado fundamental para todos os caminhos de CRC1-CRC4 para as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$) - (2B-R3 $_{\beta}$). Todos os valores estão em kcal/mol.

2B-CRC1					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s. - s ₊]	κ_i^{SCT}
2B-C1	78,45	75,45	2,99	[-0,653,+0,536]	40,23
2B-C2	79,72	76,74	2,98	[-0,645,+0,567]	40,26
2B-C3	79,98	77,09	2,89	[-0,664,+0,524]	38,48
2B-CRC2/2B-CRC4					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s. - s ₊]	κ_i^{SCT}
2B-C1	75,99	74,08	1,90	[-0,348,+0,679]	12,29
2B-C2	77,35	75,76	1,59	[-0,425,+0,659]	10,29
2B-CRC3					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s. - s ₊]	κ_i^{SCT}
2B-C1	80,28	76,87	3,41	[-0,699,+0,564]	30,20
2B-C2	80,64	77,14	3,49	[-0,740,+0,448]	28,58
2B-C3	81,34	78,38	2,96	[-0,734,+0,561]	29,08
2B-C4	81,60	78,04	3,56	[-0,743,+0,583]	40,06
2B-C5	81,56	77,84	3,73	[-0,714,+0,634]	39,40

CRC's 2, 3, 5 e 6, apresentam os menores valores de $\Delta(V_a^G - \text{RTE})$. Estes comportamentos também são coerentes com os menores valores de κ_i^{SCT} demonstrados por esses CRC's. Para 2P-CRC4, que é constituído por um maior número de caminhos, nota-se uma clara concordância entre os valores de $\Delta(V_a^G - \text{RTE})$ e os coeficientes de transmissão. Neste caminho reacional, os caminhos 4, 6 e 9 apresentam as maiores diferenças entre as energias correspondendo a 3,96, 3,73 e 3,76 kcal/mol, respectivamente.

As Figuras 3.10 e 3.11 ilustram uma comparação entre os coeficientes de tunelamento dos caminhos associados aos conformeros mais estáveis de estados de transição para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona. Na Figura 3.10 (a), a comparação foi realizada considerando-se as abstrações do carbono α' das três cetonas. É possível observar que, no regime de baixas temperaturas, os coeficientes de transmissão semiclassico para as abstrações de hidrogênio das cetonas encontram-se com

Tabela 3.15: Energia representativa do tunelamento (RTE) a 250 K e o ponto máximo da energia vibracional adiabática para as curvas de potencial adiabáticas do estado fundamental para todos os caminhos de 3P2-CRC1-3P2-CRC4 para as reações (3P2-R1 $_{\alpha'}$) - (3P2-R4 $_{\gamma}$). Todos os valores estão em kcal/mol.

3P2-CRC1					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s. - s $_+$]	κ_i^{SCT}
3P2-C1	81,70	78,75	2,95	[-0,554,+0,676]	35,93
3P2-C2	81,79	78,89	2,90	[-0,576,+0,621]	35,32
3P2-C3	83,67	80,57	3,10	[-0,560,+0,649]	47,82
3P2-C4	85,96	82,87	3,09	[-0,555,+0,640]	53,46
3P2-CRC2					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s. - s $_+$]	κ_i^{SCT}
3P2-C1	87,78	85,97	1,81	[-0,224,+0,681]	10,71
3P2-C2	87,62	87,58	0,04	[-0,048,+0,613]	4,67
3P2-CRC3					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s. - s $_+$]	κ_i^{SCT}
3P2-C1	85,42	82,52	2,90	[-0,791,+0,355]	17,50
3P2-C2	85,48	82,36	3,12	[-0,825,+0,350]	27,90
3P2-C3	87,67	85,25	2,45	[-0,782,+0,333]	16,62
CRC4					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s. - s $_+$]	κ_i^{SCT}
3P2-C1	80,10	77,60	2,50	[-0,770,+0,312]	20,42
3P2-C2	80,51	77,77	2,74	[-0,742,+0,410]	31,18

valores muito próximos. Contudo, a reação 2B-R1 $_{\alpha'}$ demonstrou ter maior contribuição do efeito quântico de tunelamento, comparativamente as demais. A 250 K, o κ_i^{SCT} para estas reações é de 40,23, 38,37 e 35,74.

Considerando as abstrações de hidrogênio no carbono α , Figura 3.10 (b), observa-se que os valores de κ_i^{SCT} para as reações envolvendo a 2-butanona e 2-pentanona apresentam valores da mesma magnitude numa faixa de temperaturas de 250 e 350 K. Com o aumento da temperatura, a contribuição do tunelamento quântico para a constante de velocidade da reação R2 $_{\alpha}$ destas cetonas são equivalentes. Ao comparar-mos os resultados para a 2-butanona e 2-pentanona, observa-se que a abstração no carbono- α da 3-penten-2-ona apresenta contribuição de tunelamento relativamente menores. A 298 K, o κ_i^{SCT} para

Tabela 3.16: Energia representativa do tunelamento (RTE) a 250 K e o ponto máximo da energia vibracional adiabática para as curvas de potencial adiabáticas do estado fundamental para todos os caminhos de 2P-CRC1-2P-CRC6 para as reações (2P-R1 $_{\alpha'}$) - (2P-R4 $_{\gamma}$). Todos os valores estão em kcal/mol.

2P-CRC1					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s ₋ - s ₊]	κ_i^{SCT}
2P-C1	96,13	93,16	2,97	[-0,575,+0,660]	38,37
2P-C2	96,57	93,53	3,04	[-0,587,+0,612]	45,91
2P-C3	96,28	92,99	3,29	[-0,570,+0,691]	65,00
2P-C4	96,17	93,11	3,05	[-0,561,+0,655]	43,24
2P-C5	97,20	94,03	3,17	[-0,580,+0,659]	52,59
2P-C6	97,34	94,28	3,07	[-0,551,+0,666]	50,42
2P-C7	97,46	94,38	3,08	[-0,554,+0,669]	50,20
2P-CRC2/2P-CRC5					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s ₋ - s ₊]	κ_i^{SCT}
2P-C1	93,47	91,60	1,87	[-0,417,+0,674]	11,58
2P-C2	93,45	91,71	1,79	[-0,366,+0,691]	10,30
2P-C3	94,00	92,44	1,55	[-0,444,+0,612]	10,73
2P-C4	94,90	93,15	1,76	[-0,413,+0,659]	12,30
2P-C5	94,80	93,09	1,72	[-0,446,+0,662]	10,18
2P-C6	96,96	95,05	1,91	[-0,342,+0,704]	12,94
2P-CRC3/2P-CRC6					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s ₋ - s ₊]	κ_i^{SCT}
2P-C1	95,22	93,07	2,15	[-0,593,+0,595]	14,29
2P-C2	95,29	93,11	2,18	[-0,593,+0,563]	13,58
2P-C3	95,95	94,09	1,86	[-0,558,+0,568]	11,63
2P-C4	96,33	93,99	2,34	[-0,626,+0,619]	18,86
2P-CRC4					
	V_a^G	RTE	$\Delta(V_a^G - \text{RTE})$	[s ₋ - s ₊]	κ_i^{SCT}
2P-C1	97,26	94,35	2,91	[-0,696,+0,553]	24,66
2P-C2	97,36	93,96	3,40	[-0,746,+0,664]	37,44
2P-C3	97,71	94,23	3,48	[-0,671,+0,603]	39,80
2P-C4	98,21	94,26	3,96	[-0,679,+0,654]	69,10
2P-C5	98,98	95,64	3,34	[-0,732,+0,569]	28,43
2P-C6	98,92	95,19	3,73	[-0,650,+0,670]	61,88
2P-C7	99,02	95,66	3,36	[-0,726,+0,639]	32,45
2P-C8	99,23	96,01	3,22	[-0,737,+0,455]	28,72
2P-C9	99,22	95,46	3,76	[-0,670,+0,632]	50,65

estas reações é 5,89, 5,69 e 4,75, respectivamente.

A contribuição do tunelamento quântico para as abstrações do carbono β da 2-pentanona

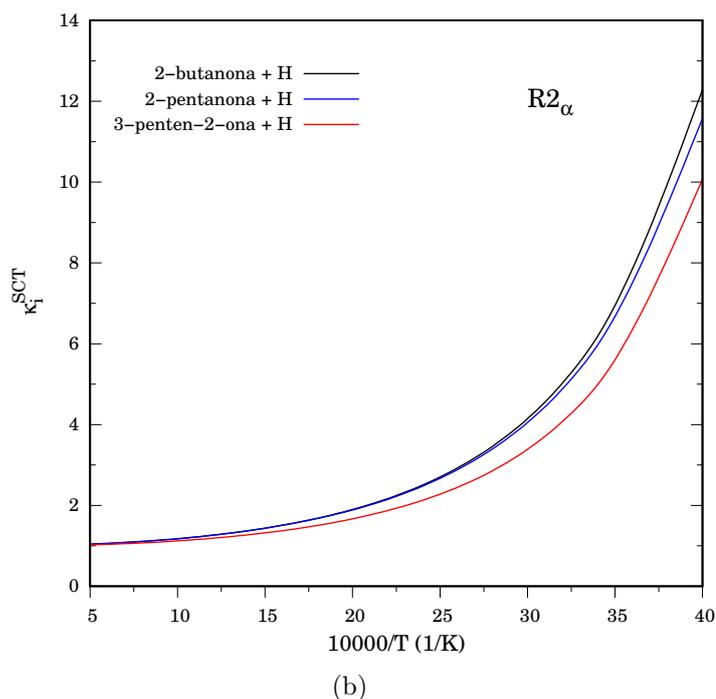
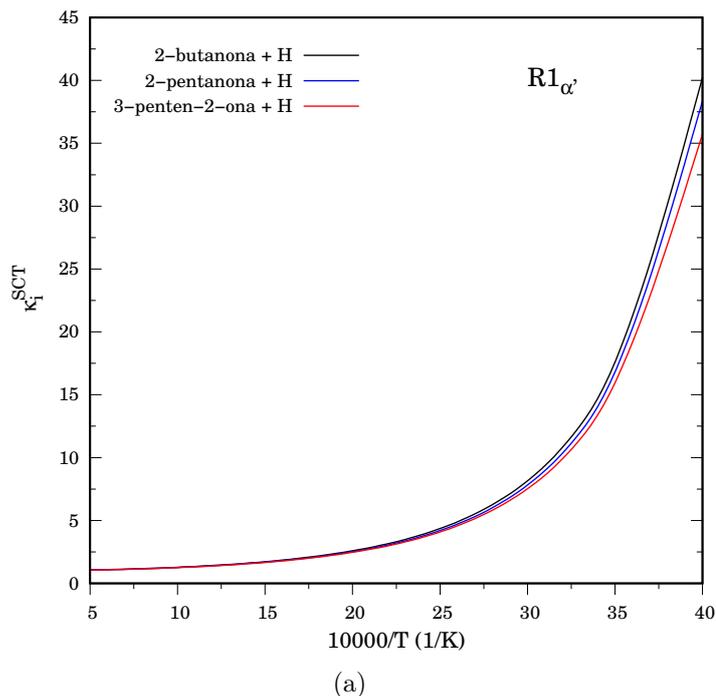


Figura 3.10: Coeficientes de tunelamento (κ_i^{SCT}) para os caminhos individuais de menor energia, correspondentes as abstrações no (a) carbono α' e (b) carbono α das reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona.

e 3-penten-2-ona está ilustrado na Figura 3.11 (a). Em temperaturas inferiores a 600 K a contribuição do tunelamento para a reação de abstração de hidrogênio da 3-penten-2-ona é superior à 2-pentanona. Com o aumento da temperatura, as contribuições de tunelamento tendem a uma unidade, e o κ_i^{SCT} da 2-pentanona torna-se superior ao da

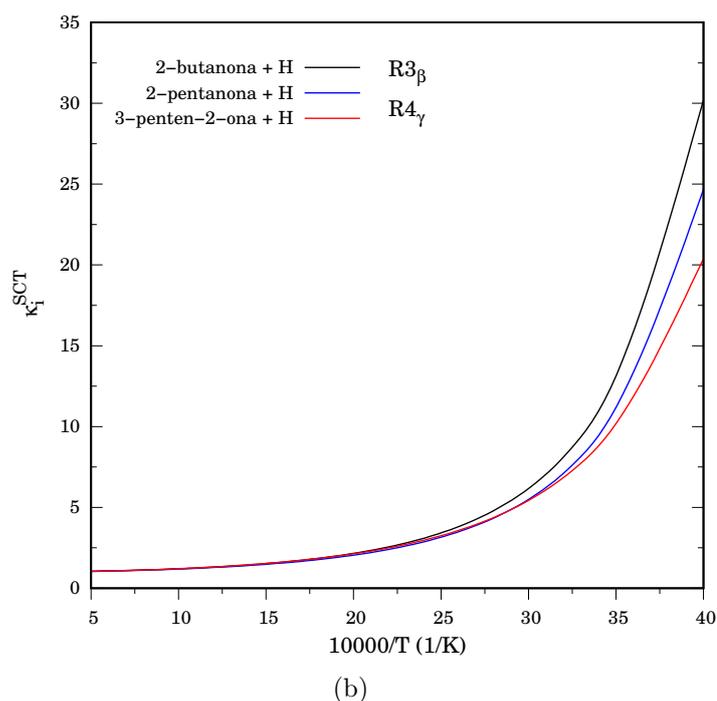
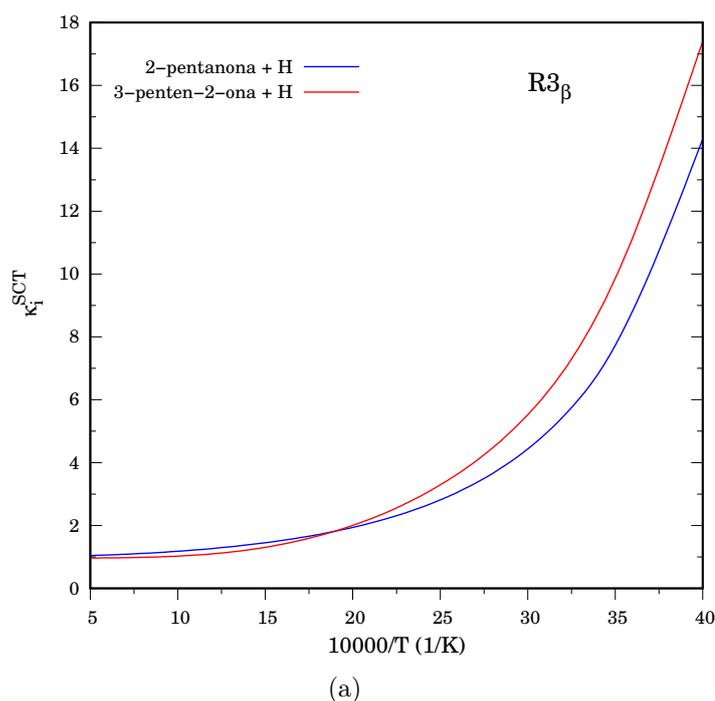


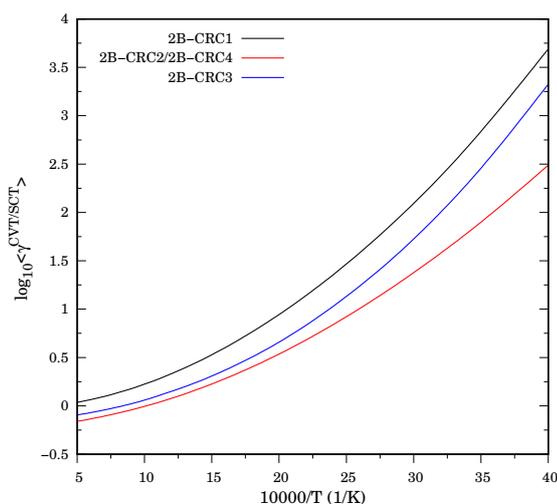
Figura 3.11: Coeficientes de tunelamento (κ_i^{SCT}) para os caminhos individuais de menor energia correspondentes as abstrações no (a) carbono β das reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona e 3-penten-2-ona e (b) no carbono β , da 2-butanona e, as abstrações no carbono γ das reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona e 3-penten-2-ona.

3-penten-2-ona. A 300 K, as contribuições de tunelamento para as duas abstrações são de 6,30 e 6,64, respectivamente. Por fim, a comparação entre as abstrações que ocorrem no carbono- β da 2-butanona e no carbono- γ da 2-pentanona e 3-penten-2-ona, Figura 3.11

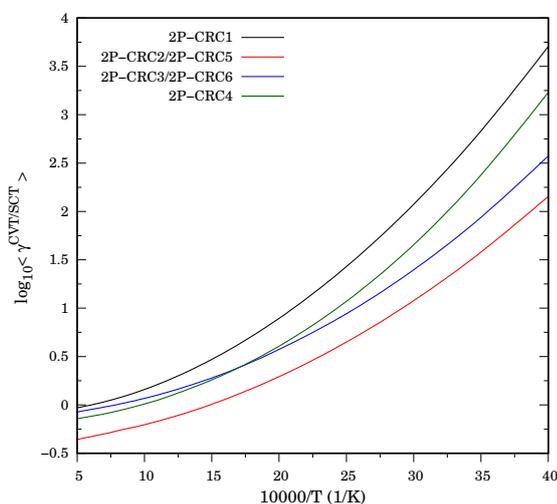
(b), nos mostra que este efeito para as reações de abstração da 2-butanona é superior às demais, especialmente em baixas temperaturas. Além disso, é possível observar que os coeficientes de transmissão semiclássicos para a 2-pentanona e 3-penten-2-ona tornam-se equivalentes em temperaturas superiores a 350 K. A 250 K, os valores de κ_i^{SCT} para estas abstrações correspondem a 30,20, 24,66 e 20,39, respectivamente.

Os valores médios entre os efeitos de recruzamento e de tunelamento, $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$, para cada um dos CRC's envolvidos nas reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona estão ilustrados nas Figura 3.12. Para todas as reações a baixas temperaturas, em que o tunelamento é dominante, os resultados para $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$ apresentam valores maiores do que a unidade. Para a 2-butanona, Figura 3.12 (a), a 250 K, por exemplo, a média entre os valores de recruzamento e tunelamento é de 40,04, 12,04 e 27,83 para 2B-CRC1, 2B-CRC2/2B-CRC4 e 2B-CRC3, respectivamente. Para 2B-CRC1, medida que a temperatura aumenta, $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$ tende a unidade, devido a influência moderada do efeito variacional neste canal conformacional. Para 2B-CRC2/2B-CRC4 e 2B-CRC3, de acordo com o aumento da temperatura, $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$ torna-se menor que a unidade, uma vez que, para o caminho 2 em 2B-CRC2/2B-CRC4 e os caminhos 3 e 4 em 2B-CRC3, apresentam uma elevada influência do efeito variacional.

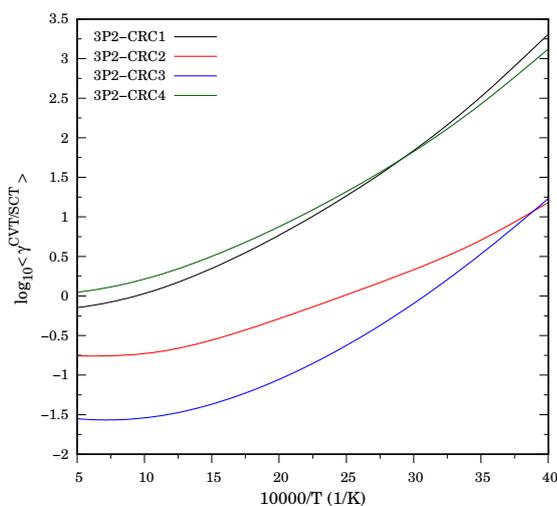
No caso da 2-pentanona, Figura 3.12 (b), a 250 K, a média entre recruzamentos e tunelamentos é de 40,67, 8,62, 13,11 e 25,28 para 2P-CRC1, 2P-CRC2/2P-CRC5, 2P-CRC3/2P-CRC6 e 2P-CRC4, respectivamente. A medida que a temperatura aumenta, os valores médios tornam-se menores que um, associados a um elevado efeito variacional, com destaque para o caminho 4 em 2P-CRC1, caminho 2 em 2P-CRC2/2P-CRC5, caminho 4 em 2P-CRC3 e caminho 7 em 2P-CRC4. O valor médio entre recruzamentos e tunelamentos para as reações que envolvem a 3-penten-2-ona, Figura 3.12 (c), são os que apresentam uma maior diferença entre os CRC's. A 250 K, 3P2-CRC1 e 3P2-CRC4 apresentam valores de $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$ correspondentes a 27,33 e 22,65, respectivamente, enquanto que, para os CRC's 2 e 3 estes valores correspondem a 3,26 e 3,42, respectivamente. Esta discrepância pode ser associada à menores contribuições do tunelamento quântico para esses caminhos reacionais, bem como aos altos efeitos variacionais do caminho 2 de 3P2-CRC2



(a) 2-butanona



(b) 2-pentanona



(c) 3-penten-2-ona

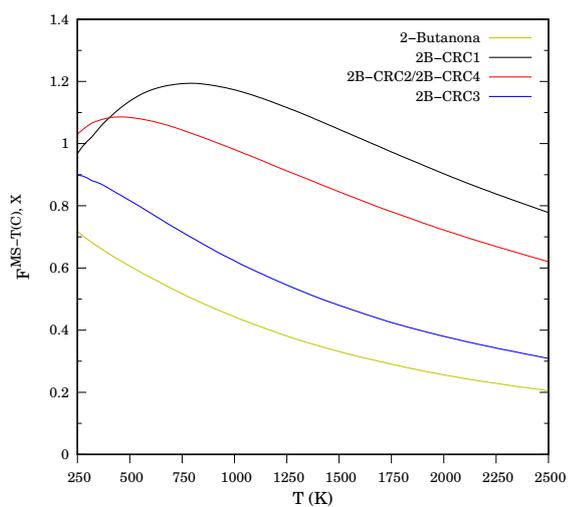
Figura 3.12: Valores médios entre os efeitos de tunelamento e recuzamento, $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$, em escala logarítima, para cada um dos CRC's envolvidos nas reações de abstração de hidrogênio da (a) 2-butanona, (b) 2-pentanona e (c) 3-penten-2-ona.

e dos caminhos 1 e 2 de 3P2-CRC3. A medida que a temperatura aumenta e os efeitos de recruzamento tornam-se ainda mais predominantes, o valor de $\langle \gamma^{CVT/SCT} \rangle$ para 3P2-CRC2 e 3P2-CRC3 tornam-se bem menores que uma unidade. A 1900 K, por exemplo, a média entre recruzamento e tunelamento corresponde a 0,469 e 0,211, respectivamente para estes caminhos reacionais.

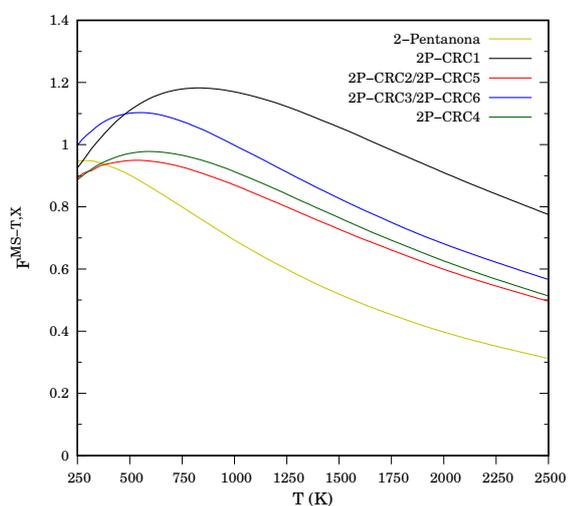
3.4.3 Anarmonicidade Torcional

As contribuições das múltiplas estruturas e da anarmonicidade torcional para a 2-butanona, 2-pentanona, 3-penten-2-ona e os CRC's, associados a estas reações e obtidos a partir das razões entre as funções de partição MS-T(C) e MS-HO, dada pela Eq.(2.90), estão ilustradas na Figura 3.13. Para o sistema reacional da 2-butanona, Figura 3.13 (a), nota-se uma diminuição do fator multiestrutural em temperaturas acima de 750 K para 2B-CRC1 e 2B-CRC2/2B-CRC4 e, em toda a faixa de temperaturas para a 2-butanona e o 2B-CRC3. A 1700 K, por exemplo, a razão entre as funções de partição para a 2-butanona, 2B-CRC1, 2B-CRC2/2B-CRC4 e 2B-CRC3 é de 0,298, 0,988, 0,793 e 0,435, respectivamente. É possível observar também que as razões entre as funções de partição do 2B-CRC1 e 2B-CRC2/2B-CRC4, quando comparadas as da 2-butanona, apresentam uma grande diferença nos seus valores. Como consequência, as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$) e (2B-R2 $_{\alpha}$) apresentam fatores multiplicativos superiores ao da reação (2B-R3 $_{\beta}$), conforme ilustrado na Figura 3.14 (a). Para as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$) e (2B-R2 $_{\alpha}$) esses coeficientes variam de 1,349 a 3,318 e 1,436 a 3,020, respectivamente, enquanto que, para (2B-R3 $_{\beta}$) a variação é de 1,251 a 1,504.

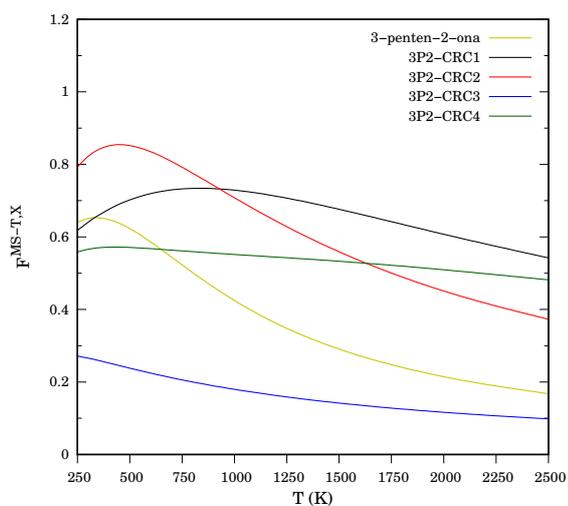
Para o sistema reacional da 2-pentanona, Figura 3.13 (b), as razões entre as funções de partição para 2P-CRC1 e 2P-CRC3/2P-CRC6 tendem a unidade nas temperaturas acima de 1250 K, enquanto que, para a 2-pentanona, 2P-CRC2/2P-CRC5 e 2P-CRC4 apresenta valores menores do que a unidade em toda faixa de temperaturas. A 1500 K, por exemplo, a razão entre as funções de partição é de 0,519, 1,056, 0,728, 0,827 e 0,725 para 2-pentanona, 2P-CRC1, 2P-CRC2/2P-CRC5, 2P-CRC3/2P-CRC6 e 2P-CRC4, respectivamente. Como as razões entre as funções de partição para 2P-CRC1 e



(a) 2-butanona

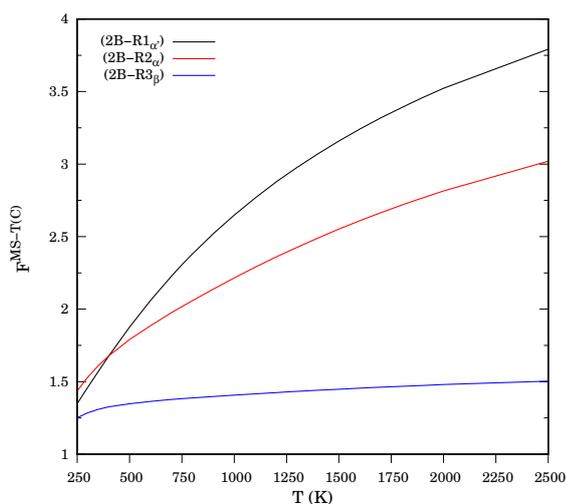


(b) 2-pentanona

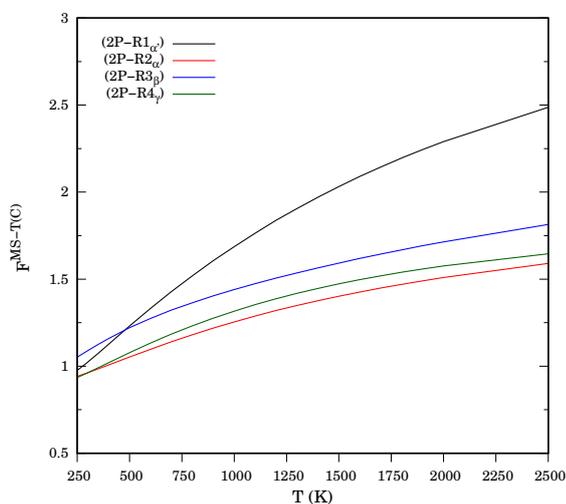


(c) 3-penten-2-ona

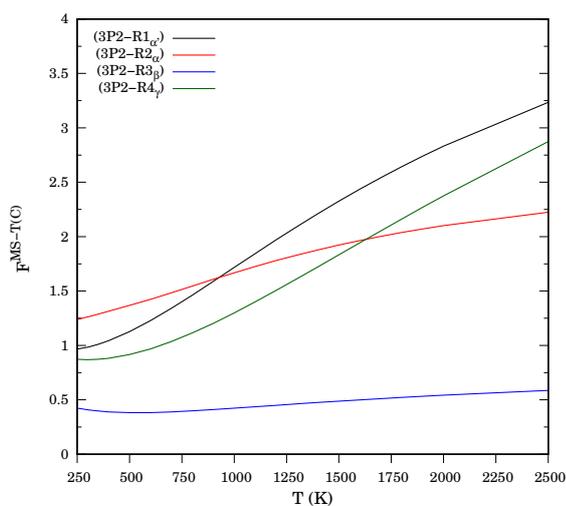
Figura 3.13: Razão entre as funções de partição total anarmônicas, MS-T(C), e harmônicas, MS-HO para reagentes e caminhos reacionais correspondentes da (a) 2-butanona, (b) 2-pentanona e (c) 3-penten-2-ona.



(a) 2-butanona



(b) 2-pentanona



(c) 3-penten-2-ona

Figura 3.14: Fatores multiplicativos ($F^{MS-T(C)}$) para a inclusão dos efeitos de anarmonicidade torcional nas reações de abstração de hidrogênio ($R1_{\alpha'}$) - ($R3_{\beta}$) da (a) 2-butanona, ($R1_{\alpha'}$)-($R4_{\gamma}$) da (b) 2-pentanona e (c) 3-penten-2-ona .

2P-CRC3/2P-CRC6 são muito maiores que a razão entre as funções de partição de 2-pentanona, os fatores multiplicativos para as reações (2P-R1 $_{\alpha'}$) e (2P-R3 $_{\beta}$) apresentam-se maiores que os das reações (2P-R2 $_{\alpha}$) e (2P-R4 $_{\gamma}$), principalmente a altas temperaturas como ilustrado na Figura 3.14 (b). Para (2P-R1 $_{\alpha'}$), que apresenta maior diferença entre as razões das funções de partição, o fator multiplicativo varia de 0,975 até 2,487. Para as reações (2P-R2 $_{\alpha}$), (2P-R3 $_{\beta}$), (2P-R4 $_{\gamma}$) os coeficientes variam de 0,941 até 1,590, 1,052 até 1,814 e 0,935 até 1,646, respectivamente.

Por fim, para o conjunto de reações que envolvem a 3-penten-2-ona, as razões entre as funções de partição tanto para a cetona quanto para todos os caminhos reacionais apresentam valores inferiores a um. Para 3P2-CRC1, na faixa de temperaturas de 250-300 K, e 3P2-CRC4, na faixa de temperaturas de 250-600 K, a razão entre as funções de partição é inferior a razão da 3-penten-2-ona. Em contrapartida, para 3P2-CRC2 e 3P2-CRC3 os valores são superiores e inferiores, respectivamente em toda a faixa de temperaturas. A 1100 K, as razões correspondem a 0,391, 0,722, 0,675, 0,171 e 0,548, respectivamente para 3-penten-2-ona, 3P2-CRC1, 3P2-CRC2, 3P2-CRC3 e 3P2-CRC4. Como a razão para 3P2-CRC3 é muito inferior que a razão para 3-penten-2-ona, o fator multiplicativo para a reação (3P2-R3 $_{\beta}$) é menor que um em toda a faixa de temperaturas, Figura 3.14 (c). Para as reações (3P2-R1 $_{\alpha'}$) e (3P2-R4 $_{\gamma}$) o fator multiplicativo é inferior a um dentro da faixa de temperaturas de 250-300 K e 250-600 K, respectivamente. Os fatores multiplicativos para (3P2-R1 $_{\alpha'}$)-(3P2-R4 $_{\gamma}$) variam de 0,966 até 3,235, 1,238 até 2,225, 0,424 até 0,586 e 0,872 até 2,874, respectivamente.

3.4.4 Constantes de Velocidade Térmica

As Tabelas 3.17- 3.19 listam as constantes de velocidade térmica harmônicas, em temperaturas selecionadas, obtidas pelas aproximações SS-TST, SS-CVT/SCT, MS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT para as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$)-(2B-R3 $_{\beta}$), correspondentes as abstrações de hidrogênio da 2-butanona. Com a introdução dos efeitos quânticos de tunelamento e variacionais na constante de velocidade SS-TST, é possível observar um aumento no valor de $k(T)$, para (2B-R1 $_{\alpha'}$), principalmente no regime de baixas temperaturas. A 250 e 350 K,

por exemplo, a constante SS-TST é 42,30 e 6,74 vezes menor que a obtida na aproximação SS-CVT/SCT.

Tabela 3.17: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2B-R1 $_{\alpha'}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	1,30(-19)	5,25(-18)	5,86(-18)	5,83(-18)
350	1,99(-17)	1,34(-16)	1,68(-16)	1,67(-16)
600	4,42(-15)	8,61(-15)	1,34(-14)	1,33(-14)
900	6,99(-14)	9,42(-14)	1,71(-13)	1,68(-13)
1500	9,02(-13)	1,00(-12)	2,11(-12)	2,06(-12)
1800	1,89(-12)	2,04(-12)	4,44(-12)	4,34(-12)
2000	2,81(-12)	2,98(-12)	6,64(-12)	6,48(-12)
2500	6,07(-12)	6,31(-12)	1,45(-11)	1,41(-11)

Tabela 3.18: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2B-R2 $_{\alpha}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	2,16(-17)	2,65(-16)	2,77(-16)	2,72(-16)
350	8,71(-16)	3,11(-15)	3,41(-15)	3,30(-15)
600	4,97(-14)	7,22(-14)	8,70(-14)	8,25(-14)
900	4,17(-13)	4,64(-13)	5,99(-13)	5,60(-13)
1500	3,24(-12)	3,13(-12)	4,33(-12)	3,99(-12)
1800	5,98(-12)	5,63(-12)	7,94(-12)	7,28(-12)
2000	8,33(-12)	7,76(-12)	1,10(-11)	1,01(-11)
2500	1,60(-11)	1,47(-11)	2,13(-11)	1,94(-11)

A inclusão dos múltiplos confôrmeros para os mínimos e estados de transição, definido pelo modelo MS-CVT/SCT, faz com que seja observado um aumento no valor das constantes, comparativamente as constantes obtidas com a aproximação SS-CVT/SCT.

Tabela 3.19: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2B-R3 $_{\beta}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	4,60(-21)	1,36(-19)	3,12(-19)	2,92(-19)
350	2,14(-18)	1,08(-17)	3,06(-17)	2,81(-17)
600	1,56(-15)	2,62(-15)	9,60(-15)	8,62(-15)
900	4,33(-14)	5,42(-14)	2,27(-13)	2,02(-13)
1500	8,81(-13)	9,54(-13)	4,49(-12)	3,93(-12)
1800	2,07(-12)	2,19(-12)	1,06(-11)	9,25(-12)
2000	3,26(-12)	3,40(-12)	1,67(-11)	1,45(-11)
2500	7,80(-12)	8,02(-12)	4,04(-11)	3,50(-11)

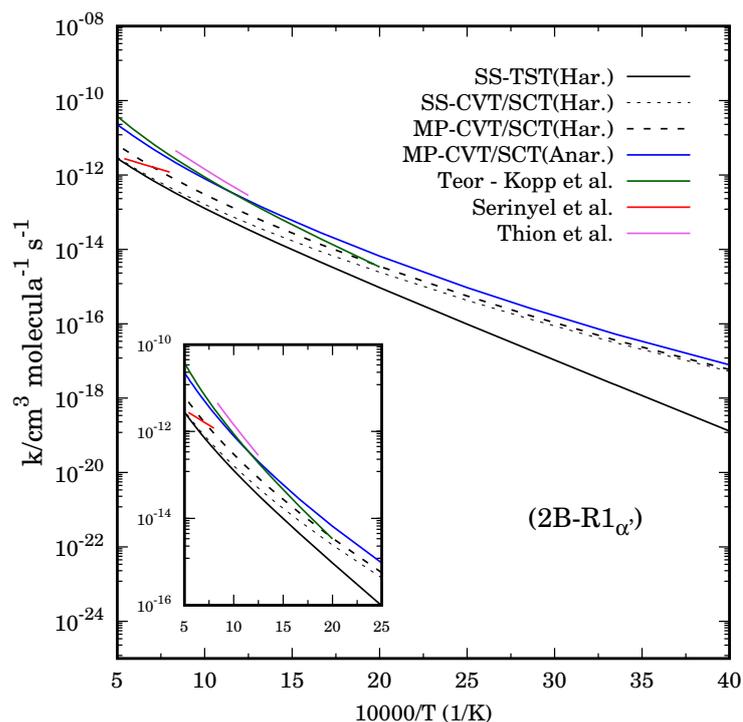
A 250 e 1500 K, por exemplo, a constante MS-CVT/SCT é 1,12 e 2,11 vezes maior que a obtida com SS-CVT/SCT. Em contrapartida, a inclusão dos múltiplos caminhos reduz a constante de velocidade térmica em toda faixa de temperaturas. Essa redução pode ser explicada através da influência dos coeficientes variacionais individuais (Γ_i^{CVT}) e também pela redução do coeficiente de transmissão semiclassical (κ_i^{SCT}) para os caminhos mais energéticos para 2B-CRC1. A 350 e 900 K, por exemplo, a constante MP-CVT/SCT é 0,99 e 0,98 vezes menor que as calculadas com MS-CVT/SCT. Em comparação com as obtidas com SS-CVT/SCT, os valores dados pela aproximação MP-CVT/SCT são superiores em toda a faixa de temperaturas. A 1500 K, o resultado SS-CVT/SCT é 0,48 vezes inferior a determinada por MP-CVT/SCT.

Para (2B-R2 $_{\alpha}$), também é observado uma tendência de aumento das constantes de velocidade, quando se inclui os efeitos quânticos de tunelamento e de recruzamento. A 250 e 350 K, por exemplo, a constante SS-TST subestima a SS-CVT/SCT em 12,27 e 3,57 vezes, respectivamente. Com a inclusão dos múltiplos confôrmeros, o resultado SS-CVT/SCT, torna-se inferior a aproximação MS-CVT/SCT, em toda a faixa de temperaturas. A 350 e 2500 K, por exemplo, a SS-CVT/SCT é 0,91 e 0,69 vezes menor, respectivamente. A adição dos múltiplos caminhos para a obtenção da constante de velocidade, faz com

que ocorra um decréscimo em sua magnitude, principalmente a altas temperaturas, em que o efeito de recruzamento é dominante. A 1500 e 1800 K, por exemplo, a constante MP-CVT/SCT é 0,98 e 0,92 vezes a obtida com a aproximação MS-CVT/SCT.

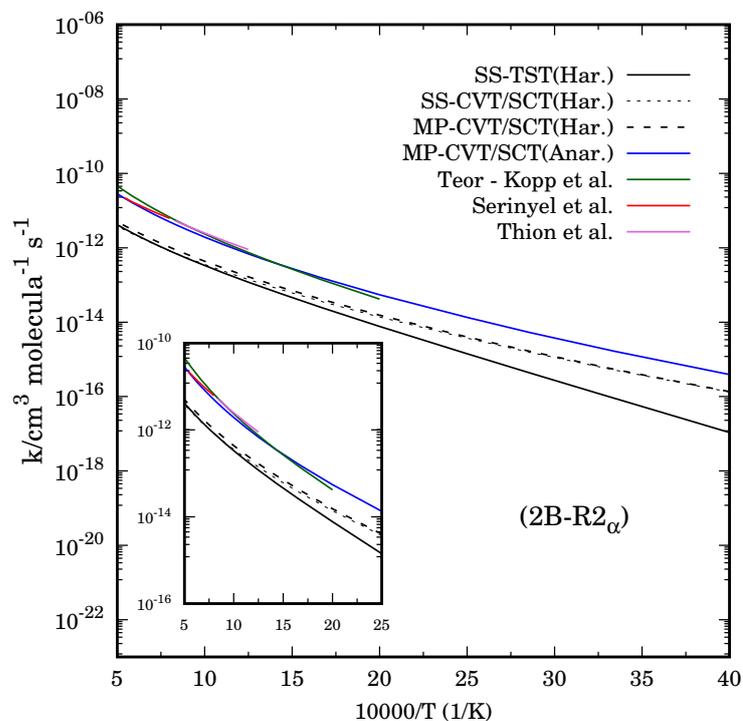
As constantes para (2B-R3 $_{\beta}$) apresentam a mesma tendência de variação que as reações anteriores. O valor obtido pela aproximação SS-TST é inferior à determinada com a aproximação SS-CVT/SCT. A 250 e 1800 K, a SS-CVT subestima a SS-TST em 30,33 e 1,06 vezes, respectivamente. A aproximação MS-CVT/SCT fornece resultados para as constantes de velocidade térmica superiores a SS-CVT/SCT. A 350 e 1500 K, por exemplo, 2,83 e 4,67 vezes maiores, respectivamente. A constante MP-CVT/SCT é inferior a MS-CVT/SCT em toda a faixa de temperaturas adotada neste estudo. A 250 e 1800 K, por exemplo, a constante MS-CVT/SCT é 1,07 e 1,15 vezes maior, respectivamente. As Figuras 3.15-3.17 ilustram os plots de Arrhenius com as constantes SS-TST, SS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT dentro da aproximação harmônica, bem como as constantes de velocidade MP-CVT/SCT obtidas com a inclusão da anarmonicidade torcional, para as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$)-(2B-R3 $_{\beta}$). As constantes de velocidade obtidas em estudos anteriores, também são ilustradas.

Para (2B-R1 $_{\alpha'}$), Figura 3.15, comparativamente aos resultados teóricos obtidos por Kopp *et al.* [23], observa-se que as constantes calculadas com a aproximação MP-CVT/SCT(Har.) é 0,21 vezes menor, a 1600 K. Em relação as constantes experimentais obtidas por Serinyel e colaboradores, a 1800 K, nosso resultado MP-CVT/SCT(Har.) mostra ser 1,66 vezes maior. Comparativamente aos valores obtidos por Thion *et al.* [22], a constante MP-CVT/SCT(Har.), a 1200 K, é 6,08 vezes menor. Ao incluir a anarmonicidade torcional, MP-CVT/SCT(Anar.), nota-se que nossas estimativas são 0,97 e 0,63 vezes, às fornecidas por Kopp *et al.*, a 900 e 1800 K, respectivamente. Em relação as estimativas experimentais realizadas por Serinyel *et al.*, a 1250 e 1850 K, nossos melhores valores são 2,23 e 6,02 vezes. Os dados obtidos por Thion *et al.*, a 800 e 1100 K, são 1,38 e 1,97 vezes maiores do que nossa melhor descrição.



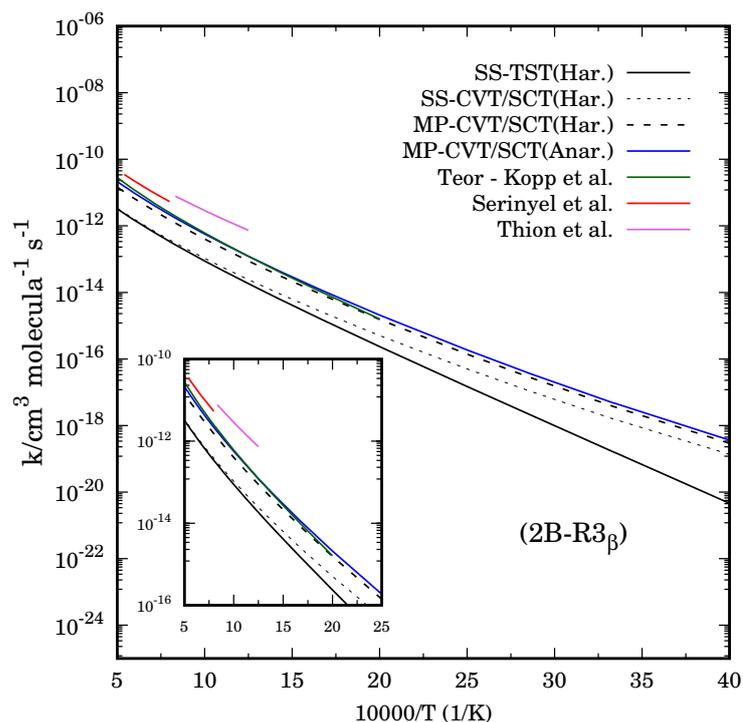
Referências [18, 22, 23]

Figura 3.15: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) para a reação (2B-R1_{α'}), obtidas com diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Valores teóricos e experimentais também são ilustrados.



Referências [18, 22, 23]

Figura 3.16: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) para a reação (2B-R2_α), obtidas com diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Valores teóricos e experimentais também são ilustrados.



Referências [18, 22, 23]

Figura 3.17: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) para a reação $(2B-R3_{\beta})$, obtidas com diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Valores teóricos e experimentais também são ilustrados.

Em $(2B-R2_{\alpha})$, comparativamente aos valores experimentais obtidos por Serinyel *et al.*, Figura 3.16, a constante de velocidade térmica obtida com a aproximação MP-CVT/SCT(Har.), a 1250 e 1500 K, é 2,97 e 2,86 vezes inferior, respectivamente. A aproximação MP-CVT/SCT(Har.) subestima em 1,63 e 1,74 vezes os valores fornecidos por Kopp *et al.*, nas mesmas temperaturas. Comparativamente as estimativas obtidas por Thion *et al.*, a 1200 K, a aproximação MP-CVT/SCT(Har.) subestima às deste trabalho em 2,96 vezes. As constantes MP-CVT/SCT(Anar.) quando comparadas as obtidas por Thion *et al.* são inferiores 0,78 e 0,79 vezes, a 800 e 1100 K. As estimativas experimentais obtidas por Serinyel *et al.* são superiores as obtidas neste estudo. A 1500 K, por exemplo, a constante MP-CVT/SCT(Anar.) é 0,89 vezes a obtida experimentalmente. Os valores para as constantes teóricas obtidas por Kopp *et al.* para esta reação são, a 800 e 1300 K, 1,09 e 1,37 vezes maior que as constantes MP-CVT/SCT(Anar.).

Por fim, para $(2B-R3_{\beta})$, em relação aos resultados fornecidos por Thion *et al.*, a

1200 K, a aproximação MP-CVT/SCT(Har.) subestima os valores apresentados neste trabalho em 6,41 vezes (Figura 3.17). A aproximação MP-CVT/SCT(Har.) subestima em 1,04 e 1,70 as estimativas teóricas obtidas por Kopp *et al.*, a 500 e 1400 K. Para esta reação, as constantes obtidas com a aproximação MP-CVT/SCT(Har.), subestimam as experimentais fornecidas por Serinyel *et al.* na faixa de temperatura de 1250-1850 K. A 1600 K, por exemplo, as estimativas deste estudo são inferiores 3,38 vezes. Em comparação aos resultados teóricos obtidos por Kopp *et al.* a constante MP-CVT/SCT(Anar.) é 0,96 e 0,83 vezes menor, a 900 e 1500 K. Para os resultados experimentais fornecidos por Serinyel *et al.* as constantes MP-CVT/SCT(Anar.), a 1400 e 1600 K, são inferiores em 2,39 e 2,32 vezes. Os resultados obtidos por Thion *et al.* são 4,5 vezes maiores que as constantes MP-CVT/SCT(Anar.) obtidas neste trabalho, a temperatura de 1200 K. O gráfico de Arrhenius ilustrando as constantes de velocidade totais SS-TST, SS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT, dentro da aproximação harmônica, bem como os resultados obtidos com MP-CVT/SCT incluindo a anarmonicidade torcional é apresentado na Figura 3.18.

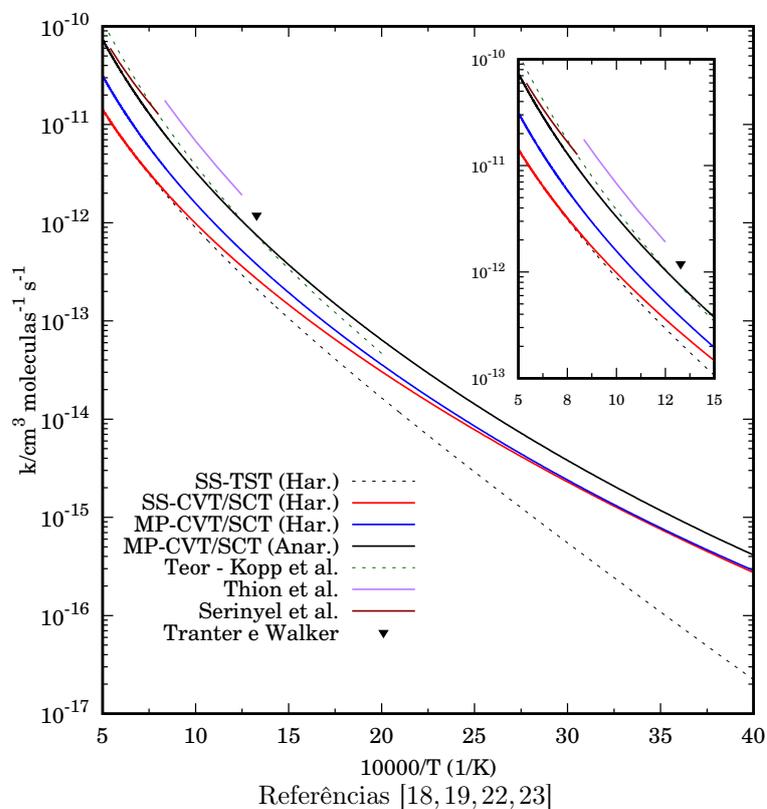


Figura 3.18: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) totais para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) para a reação de abstração de hidrogênio 2-butanona + H. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados.

As constantes de velocidade térmica totais, obtidas com a melhor aproximação, MP-CVT/SCT(Anar.), encontram-se em excelente concordância com os resultados experimentais reportados por Serinyel *et al.*. A 1250 e 1500 K, os valores descritos pelos autores são 1,29 e 1,19 vezes superiores a nossa estimativa. Esses valores também encontram-se em boa concordância com os dados reportados por Kopp *et al.*, nas temperaturas de combustão. Com relação as constantes apresentadas por Thion *et al.*, nossos valores estão subestimados em aproximadamente duas vezes. A diferença entre os nossos valores para as reações (2B-R1 $_{\alpha'}$) - (2B-R3 $_{\beta}$) e a reação total e, os obtidos por Thion *et al.* podem estar associados ao nível de teoria utilizado no refinamento energético realizado por estes autores.

As Tabelas 3.20 - 3.23 listam as constantes de velocidade térmica harmônicas obtidas com as aproximações cinéticas SS-TST, SS-CVT/SCT, MS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT para as reações de abstração (2P-R1 $_{\alpha'}$)-(2P-R4 $_{\gamma}$), em temperaturas selecionadas. Para (2P-R1 $_{\alpha'}$), a inclusão dos efeitos quânticos de tunelamento e variacionais faz com que as constantes de velocidade tornem-se maiores na faixa de temperaturas de 250-1200 K. Acima destes valores, em que os efeitos de recruzamento são mais significativos, os resultados SS-CVT/SCT são inferiores as SS-TST. A 250 e 350 K, por exemplo, a aproximação SS-CVT/SCT é superior a SS-TST 35,59 e 5,97 vezes, respectivamente. A medida que as temperaturas se elevam, como em 1500 K, a constante torna-se SS-CVT/SCT inferior a SS-TST 0,93 vezes.

A inclusão dos múltiplos confôrmeros para os mínimos e estados de transição, MS-CVT/SCT, faz com que as constantes de velocidade térmica sejam maiores que as obtidas com a aproximação SS-CVT/SCT. A 350 e 1500 K, por exemplo, a constante MS-CVT/SCT é superior 3,96 e 6,34 vezes. Diferentemente do que ocorre para a reação (2B-R1 $_{\alpha'}$), com a inclusão dos múltiplos caminhos, a constante MP-CVT/SCT passa a ser superior a MS-CVT/SCT, principalmente a baixas temperaturas, em que os efeitos de tunelamento dos demais caminhos em 2P-CRC1, que são superiores ao tunelamento no caminho 1, passam a ser incluídos. A 250 K, por exemplo, a constante MP-CVT/SCT é superior a MS-CVT/SCT 1,14 vezes. A medida que a temperatura aumenta, os valo-

Tabela 3.20: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R1 $_{\alpha'}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	8,71(-20)	3,10(-18)	1,06(-17)	1,21(-17)
350	1,21(-17)	7,22(-17)	2,86(-16)	3,14(-16)
600	2,47(-15)	4,17(-15)	2,06(-14)	2,21(-14)
900	3,74(-14)	4,32(-14)	2,43(-13)	2,62(-13)
1500	4,65(-13)	4,37(-13)	2,77(-12)	3,01(-12)
1800	9,67(-13)	8,72(-13)	5,71(-12)	6,23(-12)
2000	1,43(-12)	1,27(-12)	8,43(-12)	9,22(-12)
2500	3,05(-12)	2,63(-12)	1,80(-11)	1,98(-11)

Tabela 3.21: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R2 $_{\alpha}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	1,84(-17)	2,13(-16)	7,32(-16)	5,47(-16)
350	6,08(-16)	2,16(-15)	8,51(-15)	6,17(-15)
600	2,82(-14)	4,38(-14)	2,07(-13)	1,46(-13)
900	2,16(-13)	2,62(-13)	1,38(-12)	9,64(-13)
1500	1,55(-12)	1,66(-12)	9,70(-12)	6,65(-12)
1800	2,81(-12)	2,94(-12)	1,77(-11)	1,20(-11)
2000	3,88(-12)	4,02(-12)	2,45(-11)	1,66(-11)
2500	7,33(-12)	7,48(-12)	4,70(-11)	3,08(-11)

res obtidos com a aproximação MP-CVT/SCT tornam-se mais próximas dos resultados MS-CVT/SCT.

Para a reação (2P-R2 $_{\alpha}$), assim como observado para as reações envolvendo a 2-butanona, a inclusão dos efeitos de tunelamento e variacionais nas constantes SS-TST faz com que essas sejam inferiores a aproximação SS-CVT/SCT em toda faixa de tempe-

Tabela 3.22: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R3 β), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	4,10(-19)	5,76(-18)	1,30(-17)	1,22(-17)
350	3,90(-17)	1,49(-16)	3,72(-16)	3,43(-16)
600	5,54(-15)	8,70(-15)	2,48(-14)	2,28(-14)
900	7,17(-14)	8,75(-14)	2,69(-13)	2,46(-13)
1500	7,88(-13)	8,45(-13)	2,77(-12)	2,50(-12)
1800	1,59(-12)	1,66(-12)	5,54(-12)	4,98(-12)
2000	2,31(-12)	2,40(-12)	8,05(-12)	7,20(-12)
2500	4,79(-12)	4,91(-12)	1,68(-11)	1,49(-11)

Tabela 3.23: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (2P-R4 γ), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	1,06(-20)	1,68(-19)	5,71(-19)	9,09(-19)
350	2,99(-18)	9,66(-18)	3,99(-17)	5,41(-17)
600	1,29(-15)	1,60(-15)	8,99(-15)	1,05(-14)
900	2,81(-14)	2,71(-14)	1,86(-13)	2,04(-13)
1500	4,68(-13)	3,98(-13)	3,30(-12)	3,50(-12)
1800	1,04(-12)	8,69(-13)	7,58(-12)	7,99(-12)
2000	1,60(-12)	1,32(-12)	1,18(-11)	1,24(-11)
2500	3,65(-12)	2,96(-12)	2,78(-11)	2,91(-11)

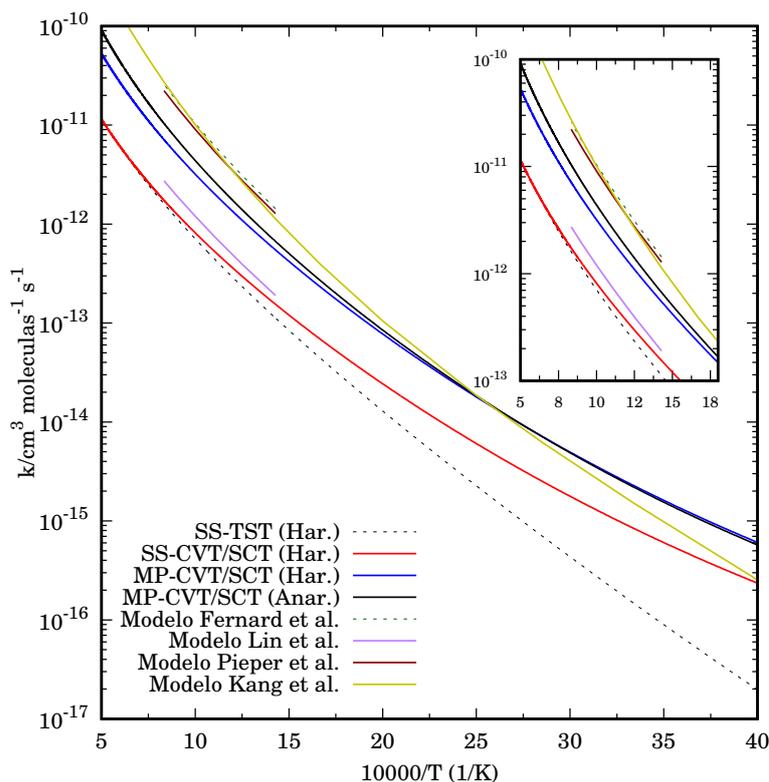
raturas. Em 350 e 900 K, por exemplo, a aproximação SS-TST fornece valores menores que SS-CVT/SCT 3,55 e 1,21 vezes. A inclusão das múltiplas estruturas conformacionais na determinação da constante de velocidade tem como resultado valores que superestimam os SS-CVT/SCT. A 250 e 1500 K, por exemplo, a estimativa MS-CVT/SCT é superior em 3,44 e 5,84 vezes a SS-CVT/SCT. A consideração dos múltiplos caminhos, faz com

que as constantes sejam inferiores as obtidas com a aproximação MS-CVT/SCT, devido a inclusão de caminhos pertencentes a 2P-CRC2 com menores efeitos de tunelamento e recruzamento à MP-CVT/SCT, diferentemente do que ocorre em (2P-R1 $_{\alpha'}$). A 250 K, a MP-CVT/SCT é inferior a constante MS-CVT/SCT 0,76 vezes.

As constantes para a (2P-R3 $_{\beta}$) tem comportamento similar as da reação (2P-R2 $_{\alpha}$). A aproximação SS-TST fornece valores menores que SS-CVT/SCT, principalmente a baixas temperaturas. A 350 K, SS-TST é inferior a SS-CVT/SCT em 3,82 vezes. A medida que a temperatura aumenta, e o tunelamento tende a um, juntamente com o baixo efeito de recruzamento para o caminho de mais baixa energia, as constantes de velocidade para estas aproximações tendem a ter valores mais próximos. A 1800 K, por exemplo, a constante SS-CVT/SCT é superior a SS-TST apenas 1,04 vezes. O uso da aproximação MS-CVT/SCT faz com que os resultados sejam superiores aos obtidos com SS-CVT/SCT. A constante MS-CVT/SCT é superior, nas temperaturas supracitadas, a SS-CVT/SCT em 2,50 e 3,34 vezes, respectivamente. A adição dos múltiplos caminhos reduz a constante de velocidade em toda a faixa de temperaturas, em 250 K, por exemplo, a aproximação MP-CVT/SCT subestima a MS-CVT/SCT 0,94 vezes.

As constantes SS-TST, para (2P-R4 $_{\gamma}$), são inferiores a SS-CVT/SCT até 800 K. Acima desta temperatura a aproximação SS-CVT/SCT passa a ser inferior a SS-TST devido a influência maior dos efeitos de recruzamento no caminho de menor energia. A 1800 K, SS-CVT/SCT é inferior a SS-TST 0,83 vezes. A adição dos múltiplos confôrmeros ao cálculo da reação (2P-R4 $_{\gamma}$) também tem como consequência o aumento das constantes em relação a aproximação SS-CVT/SCT. A 250 e 500 K, a constante MS-CVT/SCT é superior a SS-CVT/SCT 3,40 e 5,10 vezes. A inclusão dos demais caminhos, com efeito de tunelamento superiores ao de menor energia, faz com que as os valores obtidos com a aproximação MP-CVT/SCT sejam superiores a MS-CVT/SCT, principalmente a baixas temperaturas em que o tunelamento é predominante. A 250 e 298 K, a constante MP-CVT/SCT é superior a MS-CVT/SCT em 1,59 e 1,45 vezes.

O gráfico de Arrhenius construído com base nas constantes de velocidade totais SS-TST, SS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT dentro da aproximação harmônica, MP-CVT/SCT



Referências [26, 28, 29, 31]

Figura 3.19: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) totais para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) para a reação de abstração de hidrogênio 2-pentanona + H. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados.

com correção da anarmonicidade torcional e as estimativas obtidas por modelos anteriores encontra-se ilustrado na Figura 3.19. As estimativas obtidas a partir do modelo desenvolvido por Lin *et al.* encontram-se próximas a aproximação SS-CVT/SCT(Har.) deste estudo. A 700 K, as constantes SS-CVT/SCT(Har.) subestimam os valores fornecidos por Lin *et al.* em 0,79 vezes. A melhor abordagem cinética deste trabalho, MP-CVT/SCT(Anar.), é duas vezes mais lenta que os valores obtidos nos modelos desenvolvidos por Fenard *et al.* e Pieper *et al.*, e superestimam as estimativas obtidas pelo modelo desenvolvido por Lin *et al.* em três vezes. Com relação ao modelo desenvolvido por Kang *et al.*, as constantes MP-CVT/SCT(Anar.) deste estudo subestimam os valores em temperaturas acima de 400 K e superestimam em baixas temperaturas. Embora haja diferenças entre as constantes identificadas neste estudo e aquelas de modelos cinéticos anteriores, os resultados aqui apresentados para a reação de 2-pentanona + H apresentam

maior confiabilidade em comparação com os disponíveis na literatura. Esta acurácia decorre do fato de que, enquanto as constantes dos modelos anteriores são inferidas a partir de analogias com abstrações de carbonos da 2-butanona e *n*-pentano, as constantes deste estudo representam uma determinação direta da reação, fundamentada em aproximações cinéticas mais simples como a SS-TST como a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) que considera os efeitos dos múltiplos caminhos, anarmonicidade torcional e tunelamento quântico.

Por fim, as Tabelas 3.24 - 3.27 listam as constantes de velocidade térmica harmônicas, dentro das aproximações SS-TST, SS-CVT/SCT, MS-CVT/SCT, MP-CVT/SCT para as reações de abstração de hidrogênio das reações (3P2-R1 $_{\alpha'}$)-(3P2-R4 $_{\gamma}$). Para a reação (3P2-R1 $_{\alpha'}$), a inclusão dos efeitos de tunelamento e recruzamento, fazem com que as constantes SS-CVT/SCT aumentem comparativamente a SS-TST, dentro da faixa de temperaturas de 250 - 600 K. Acima destas temperaturas, região em que os efeitos de recruzamento superam os de tunelamento, as estimativas SS-CVT/SCT tornam-se inferiores a SS-TST. A 250 e 2000 K, por exemplo, a constante SS-TST é inferior a SS-CVT/SCT 24,00 vezes e superior a SS-CVT/SCT 1,39 vezes, respectivamente.

Tabela 3.24: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R1 $_{\alpha'}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	2,33(-19)	5,59(-18)	5,42(-18)	6,05(-18)
350	4,19(-17)	1,79(-16)	1,77(-16)	2,02(-16)
600	1,19(-14)	1,54(-14)	1,53(-14)	1,79(-14)
900	2,18(-13)	1,99(-13)	1,83(-13)	2,18(-13)
1500	3,24(-12)	2,46(-12)	1,89(-12)	2,28(-12)
1800	7,05(-12)	5,17(-12)	3,71(-12)	4,52(-12)
2000	1,07(-11)	7,71(-12)	5,33(-12)	6,51(-12)
2500	2,39(-11)	1,68(-11)	1,08(-11)	1,33(-11)

A inclusão dos múltiplos confôrmeros, na aproximação MS-CVT/SCT, faz com que as constantes de velocidade térmica sejam inferiores a SS-CVT/SCT, principalmente a

Tabela 3.25: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R2 $_{\alpha}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	7,27(-25)	7,40(-24)	1,80(-23)	5,84(-24)
350	5,19(-21)	1,57(-20)	3,70(-20)	1,50(-20)
600	7,14(-17)	1,02(-16)	2,21(-16)	8,62(-17)
900	8,01(-15)	9,30(-15)	1,74(-14)	7,31(-15)
1500	4,97(-13)	5,22(-13)	7,32(-13)	3,29(-13)
1800	1,54(-12)	1,59(-12)	2,01(-12)	9,23(-13)
2000	2,78(-12)	2,85(-12)	3,41(-12)	1,58(-12)
2500	8,53(-12)	8,66(-12)	9,25(-12)	4,36(-12)

Tabela 3.26: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R3 $_{\beta}$), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	4,69(-22)	1,61(-21)	1,26(-21)	1,27(-21)
350	9,12(-19)	7,28(-19)	5,62(-19)	5,53(-19)
600	3,23(-15)	7,57(-16)	5,47(-16)	5,98(-16)
900	1,93(-13)	3,57(-14)	2,24(-14)	2,61(-14)
1500	7,32(-12)	1,22(-12)	5,81(-13)	7,32(-13)
1800	2,01(-11)	3,29(-12)	1,42(-12)	1,84(-12)
2000	3,42(-11)	5,56(-12)	2,28(-12)	2,98(-12)
2500	9,42(-11)	1,52(-11)	5,60(-12)	7,51(-12)

temperaturas acima de 1500 K. Por exemplo, a 2500 K, as constantes SS-CVT/SCT são superiores a MS-CVT/SCT 1,56 vezes. Em comparação com MS-CVT/SCT, a inclusão dos múltiplos caminhos faz com que tenha-se um aumento nas constantes, em toda a faixa de temperaturas, . A 350 e 1800 K, por exemplo, MP-CVT/SCT é 1,14 e 1,22 vezes maior que MS-CVT/SCT, respectivamente. Com relação a SS-CVT/SCT, a aproximação MP-CVT/SCT fornece valores superiores, na faixa de temperaturas de 250 - 900 K. Acima

Tabela 3.27: Constantes de velocidade térmica, para a reação de abstração de hidrogênio (3P2-R4_γ), sem a inclusão da anarmonicidade torcional, obtidas para diferentes aproximações cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Todas as constantes estão em cm³molécula⁻¹s⁻¹. Potência de 10 entre parênteses.

T (K)	SS-TST	SS-CVT/SCT	MS-CVT/SCT	MP-CVT/SCT
250	5,61(-18)	1,14(-16)	9,48(-17)	1,05(-16)
350	4,30(-16)	1,99(-15)	1,69(-15)	1,82(-15)
600	5,06(-14)	8,57(-14)	7,01(-14)	7,22(-14)
900	6,18(-13)	7,80(-13)	5,56(-13)	5,63(-13)
1500	6,61(-12)	7,18(-12)	3,88(-12)	3,89(-12)
1800	1,32(-11)	1,40(-11)	6,86(-12)	6,85(-12)
2000	1,93(-11)	2,02(-11)	9,31(-12)	9,29(-12)
2500	3,99(-11)	4,11(-11)	1,70(-11)	1,69(-11)

dessas temperaturas, SS-CVT/SCT torna-se superior.

Para a reação (3P2-R2_α), a constante obtida dentro da aproximação SS-CVT/SCT também é superior a SS-TST em toda a faixa de temperaturas, principalmente a temperaturas mais baixas em que há a predominância dos efeitos de tunelamento. A 350 K, por exemplo, SS-CVT/SCT é superior a SS-TST em 3,00 vezes. A adição de múltiplos confôrmeros na composição da função de partição para a obtenção da constante de velocidade térmica, faz com que os valores aumentem em toda a faixa de temperaturas, comparativamente a aproximação SS-CVT/SCT. Por exemplo, a 250 e 1800 K, MS-CVT/SCT é superior a SS-CVT/SCT, 2,43 e 1,26 vezes, respectivamente. A inclusão dos múltiplos caminhos em (3P2-R2_α) faz com que a constante de velocidade diminua, em relação as aproximações SS-CVT/SCT e MS-CVT/SCT, em quase toda a faixa de temperaturas devido a inclusão do caminho 2, que apresenta elevado efeito de recruzamento e baixa contribuição do efeito de tunelamento, quando comparado ao caminho 1. A 600 K, por exemplo, MP-CVT/SCT é inferior a SS-CVT/SCT e a MS-CVT/SCT em 1,18 e 2,56 vezes, respectivamente.

Na reação (3P2-R3_β), com exceção da temperatura de 250 K, quando inclui-se efeitos de tunelamento e recuzamento na aproximação SS-CVT/SCT, as constantes de velocidade tornam-se inferiores a SS-TST, devido ao alto efeito de recruzamento associado a esta re-

ação. A 600 e 1500 K, por exemplo, SS-CVT/SCT subestima a SS-TST 4,27 e 6,00 vezes, respectivamente. A inclusão dos múltiplos confôrmeros também faz com que ocorra uma redução na constante de velocidade térmica em comparação a SS-TST e SS-CVT/SCT. Por exemplo, a 1500 K, MS-CVT/SCT é inferior a SS-TST e SS-CVT/SCT 12,60 e 2,10 vezes, respectivamente. A inclusão dos múltiplos caminhos em MP-CVT/SCT, fornece valores superiores a aproximação MS-CVT/SCT, em toda a faixa de temperaturas, exceto a 350 K. Comparativamente a SS-CVT/SCT, MP-CVT/SCT é subestimada em toda a faixa de temperaturas. A 1800 K, por exemplo, MP-CVT/SCT é superior a MS-CVT/SCT 1,29 vezes e inferior a SS-CVT/SCT 1,79 vezes.

Por fim, para a reação (3P2-R4_γ) a inclusão dos efeitos de recruzamento e tunelamento fazem com que a constante de velocidade SS-CVT/SCT seja superior a SS-TST em toda a faixa de temperaturas. A 250 K, por exemplo, a constante SS-CVT/SCT é superior a SS-TST 20,32 vezes. A adição dos múltiplos confôrmeros faz com que as constantes sejam subestimadas em relação a SS-CVT/SCT em toda a faixa de temperaturas. Com a inclusão dos múltiplos caminhos, os valores tornam-se superiores às obtidas com a aproximação MS-CVT/SCT na faixa de temperaturas de 250-1500 K e são subestimadas a aproximação SS-CVT/SCT em toda a faixa de temperaturas.

O gráfico de Arrhenius obtido considerando as constantes de velocidade térmica totais para as reações de abstração de hidrogênio da 3-penten-2-ona, dentro das aproximações harmônicas SS-TST, SS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT e da aproximação anarmônica MP-CVT/SCT está ilustrado na Figura 3.20. As constantes de velocidade obtidas dentro da aproximação SS-TST são superiores as demais aproximações em temperaturas acima de 1000 K, em que as demais aproximações apresentam influências dos efeitos de recruzamento de moderados a altos. A medida que a temperatura diminui, e os efeitos de tunelamento passam a ser predominantes, a aproximação SS-TST passa a ser inferior em comparação a todas as demais.

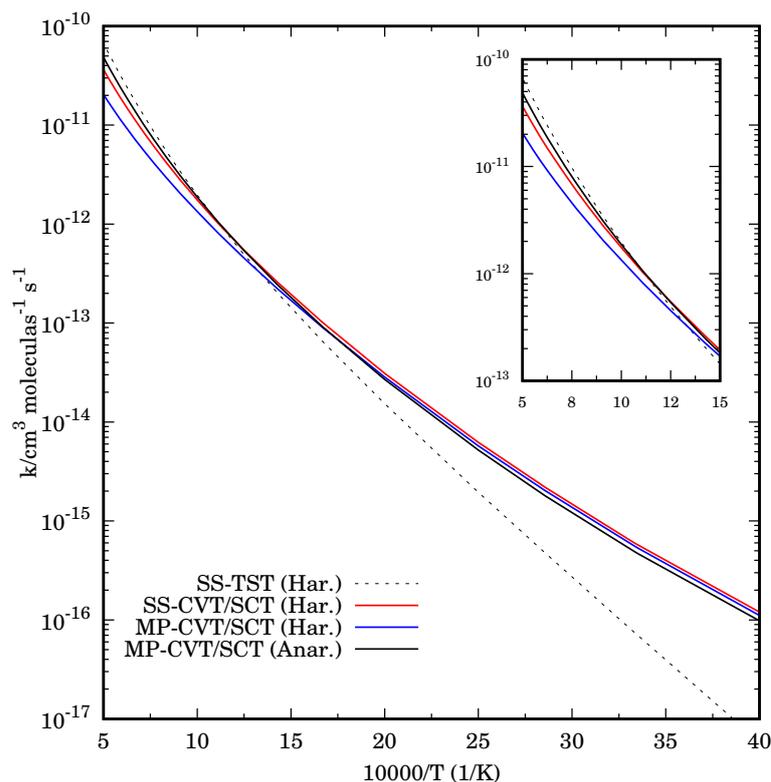


Figura 3.20: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.) totais para diferentes abordagens cinéticas obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) para a reação de abstração de hidrogênio 3-penten-2-ona + H. Valores teóricos e experimentais também são ilustrados.

A Figura 3.21 ilustra o gráfico de Arrhenius comparando as constantes de velocidade totais, MP-CVT/SCT(Anar.), para as abstrações de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona pelo radical H. É possível observar que a abstração de hidrogênio da 2-pentanona é um processo mais rápido comparativamente às demais cetonas, em toda a faixa de temperaturas, seguida das abstrações da 2-butanona e da 3-penten-2-ona. A diferença entre as constantes de velocidade da 2-butanona e 2-pentanona, em comparação com a 3-penten-2-ona, tornam-se maiores em temperaturas mais baixas. A 250 K, a constante da 2-pentanona é superior às constantes de velocidade térmica da reação envolvendo a 2-butanona e 3-penten-2-ona em 1,38 e 1,24 vezes. Além das diferenças energéticas entre as barreiras de reação, todos estes processos são fortemente influenciados pelos efeitos variacionais e quântico de tunelamento, além das contribuições de múltiplas estruturas, como discutido anteriormente.

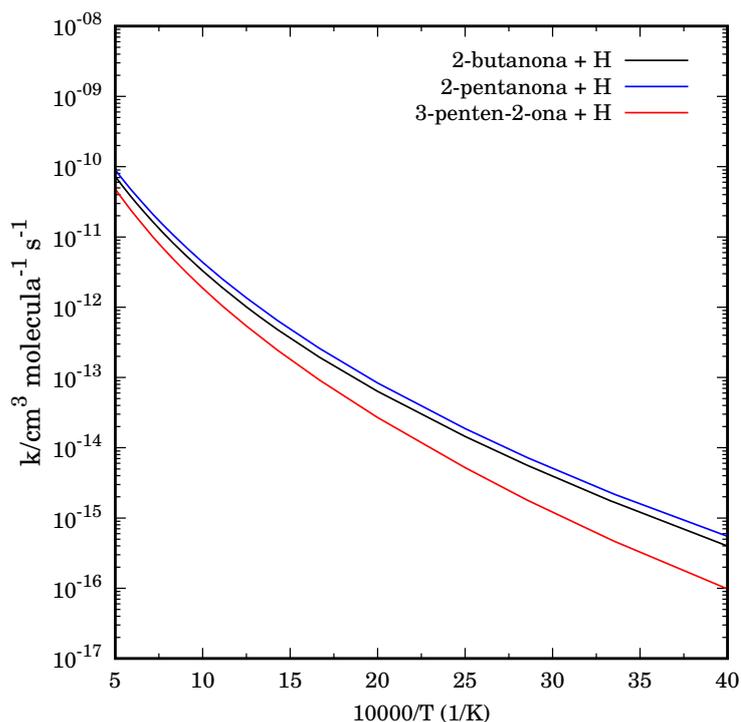
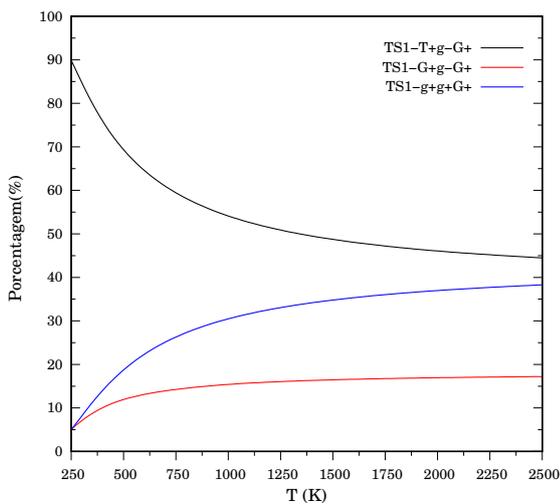


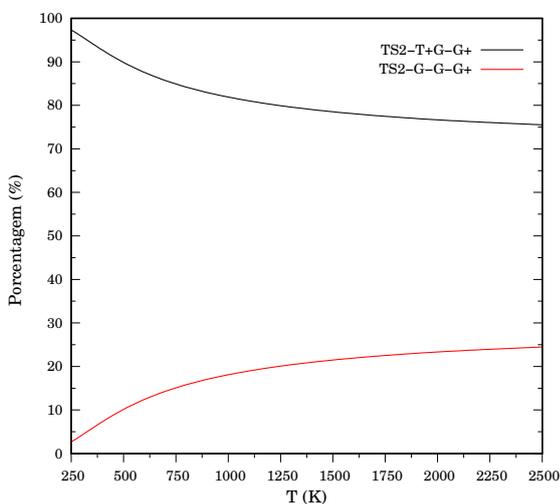
Figura 3.21: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade anarmônicas totais dentro da aproximação MP-CVT/SCT(Anar.), obtidas no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p), para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona.

3.4.5 Avaliação Sistemática da Contribuição Conformacional para a Constante de Velocidade

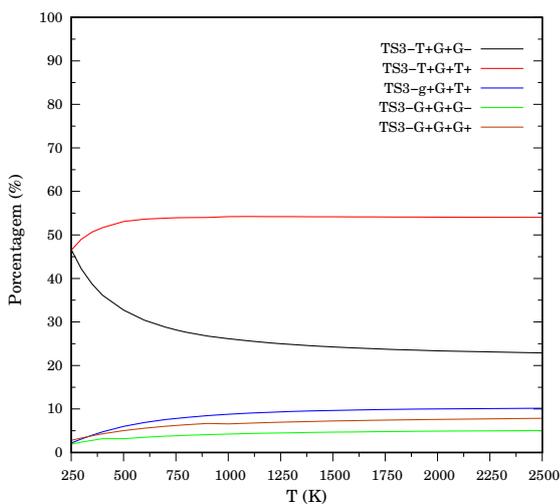
A Figura 3.22 ilustra as contribuições de cada confômero dos estados de transição para as constantes de velocidade para as reações de abstração de hidrogênio (2B-R1 $_{\alpha}$)-(2B-R3 $_{\beta}$), obtidas a partir da Eq. (3.7). Para a reação (2B-R1 $_{\alpha}$), Figura 3.22 (a), é possível observar a predominância de contribuição do confômero **TS1-T+g-G+** de mais baixa energia, em toda a faixa de temperaturas. A 300 K, por exemplo, a contribuição deste confômero é de 85%. A medida em que a temperatura aumenta, os confômeros mais energéticos tornam-se mais importantes. Nota-se também que a contribuição para a constante de velocidade do confômero **TS1-g+g-G+**, o de maior energia (1,33 kcal/mol), é superior a contribuição do confômero **TS1-G+g-G+**, localizado a 0,98 kcal/mol, também em toda a faixa de temperaturas. Para a reação (2B-R2 $_{\alpha}$), Figura 3.22 (b), o confômero de mais baixa energia, **TS2-T+G-G+**, representa a maior contribuição na constante de velocidade térmica em toda a faixa de temperaturas. A 300 K, por exemplo, a contribui-



(a) 2B-CRC1



(b) 2B-CRC2/2B-CRC4



(c) 2B-CRC3

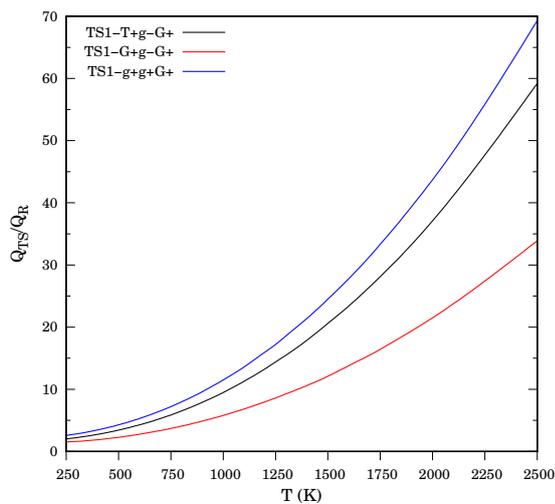
Figura 3.22: Contribuição percentual de cada conformero em (a) 2B-CRC1, (b) 2B-CRC2/CRC4 e (c) 2B-CRC3, para as constantes de velocidade térmica de abstração de hidrogênio (2B-R1 $_{\alpha'}$)-(2B-R3 $_{\beta}$).

ção deste confômero é de 96%. A medida que a temperatura se eleva, a contribuição do confômero **TS2-G-G-G+** torna-se um pouco mais significativa. A 2000 K, a contribuição deste é de 23%. Para (2B-R3_β), Figura 3.22 (c), os confômeros de mais baixa energia **TS3-T+G+G-** e **TS3-T+G+T+** são predominantes na contribuição em toda a faixa de temperaturas. Entretanto, é possível observar que o confômero **TS3-T+G+T+**, localizado a 0,35 kcal/mol, apresenta uma maior contribuição com relação ao confômero **TS3-T+G+G-**.

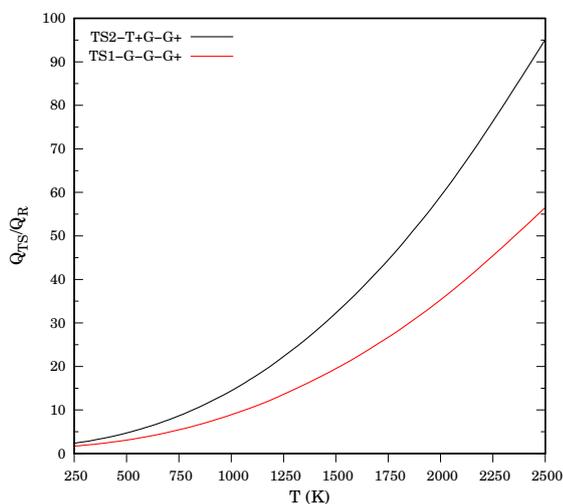
A maior contribuição de confômeros em níveis energéticos superiores é correlacionada a descrição estatística da Teoria do Estado de Transição, em que as funções de partição de contribuição translacional, eletrônica, rotacional e vibracional, quantificam a contribuição de estados quânticos reativos dentro do canal reacional. Dessa forma, considerando-se cada CRC como um *ensemble*, em que os diferentes confômeros para os estados de transição encontram-se em estados quânticos diferentes, é possível uma análise da razão das funções de partição totais de cada um dos TS's e das funções de partição totais dos reagentes, com o objetivo de justificar as contribuições na constante de velocidade térmica que diferem do critério energético associado às alturas de barreira reacional, como demonstrado na Figura 3.23.

Em (2B-R1_{α'}), Figura 3.23 (a), **TS1-g+g+G+** apresenta maior razão entre as funções de partição, indicando a presença de estados mais populados nesta conformação. Em comparação com o confômero **TS1-T+g-G+**, a diferença entre as energias é o que estabelece a predominância do rotâmero mais estável. Entretanto, quando comparado ao confômero **TS1-G+g-G+**, que apresenta menor razão entre as funções de partição dentre os três rotâmeros, tem-se que o fator que determinante na contribuição da constante de velocidade é correlacionado ao estado quântico mais populado, ou seja, o de maior razão entre as funções de partição.

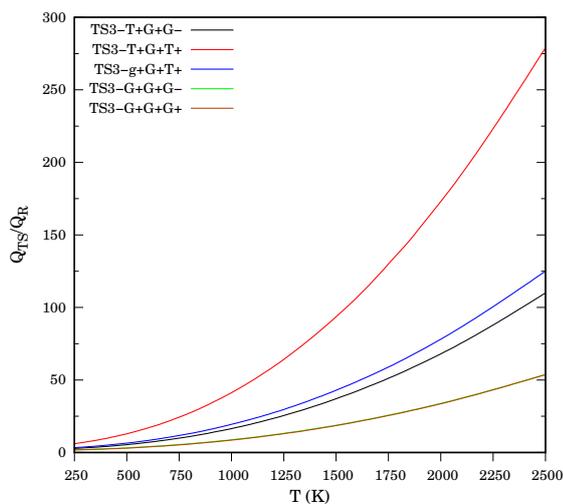
De forma análoga ao que ocorre em (2B-R1_{α'}), tem-se que a razão entre as funções de partição de **TS3-T+G+T+** é maior que o do confômero mais estável. A 2000 K, por exemplo, este estado é 105 vezes mais populado. Dessa forma, apesar da diferença de energia entre os rotâmeros, a prevalência na contribuição é correspondente a **TS3-**



(a) 2B-CRC1



(b) 2B-CRC2/2B-CRC4



(c) 2B-CRC3

Figura 3.23: Razão entre as funções de partição totais de cada confômero do estado de transição com relação ao confômero mais estável da 2-butanona (a) 2B-CRC1, (b) 2B-CRC2/CRC4 e (c) 2B-CRC3.

T+G+T+ por apresentar um maior número de estados populados nesta conformação. Um outro destaque, com relação as razões entre as funções de partição e as diferenças de energia entre os rotâmeros, pode ser dado aos confôrmeros **TS3-T+G+G-** e **TS3-g+G+T+**, localizado a 0,86 kcal/mol. Neste caso, o segundo confôrmero apresenta razões entre as funções de partição maiores que o rotâmero mais estável, contudo a sua contribuição é inferior a 12% em toda a faixa de temperaturas, indicando uma prevalência da relação energética na contribuição para a constante de velocidade térmica. Para (2P-R_{2α}), tanto a quantificação estatística, quanto energética encontram-se em coerência com a distribuição dos confôrmeros na constante de velocidade térmica.

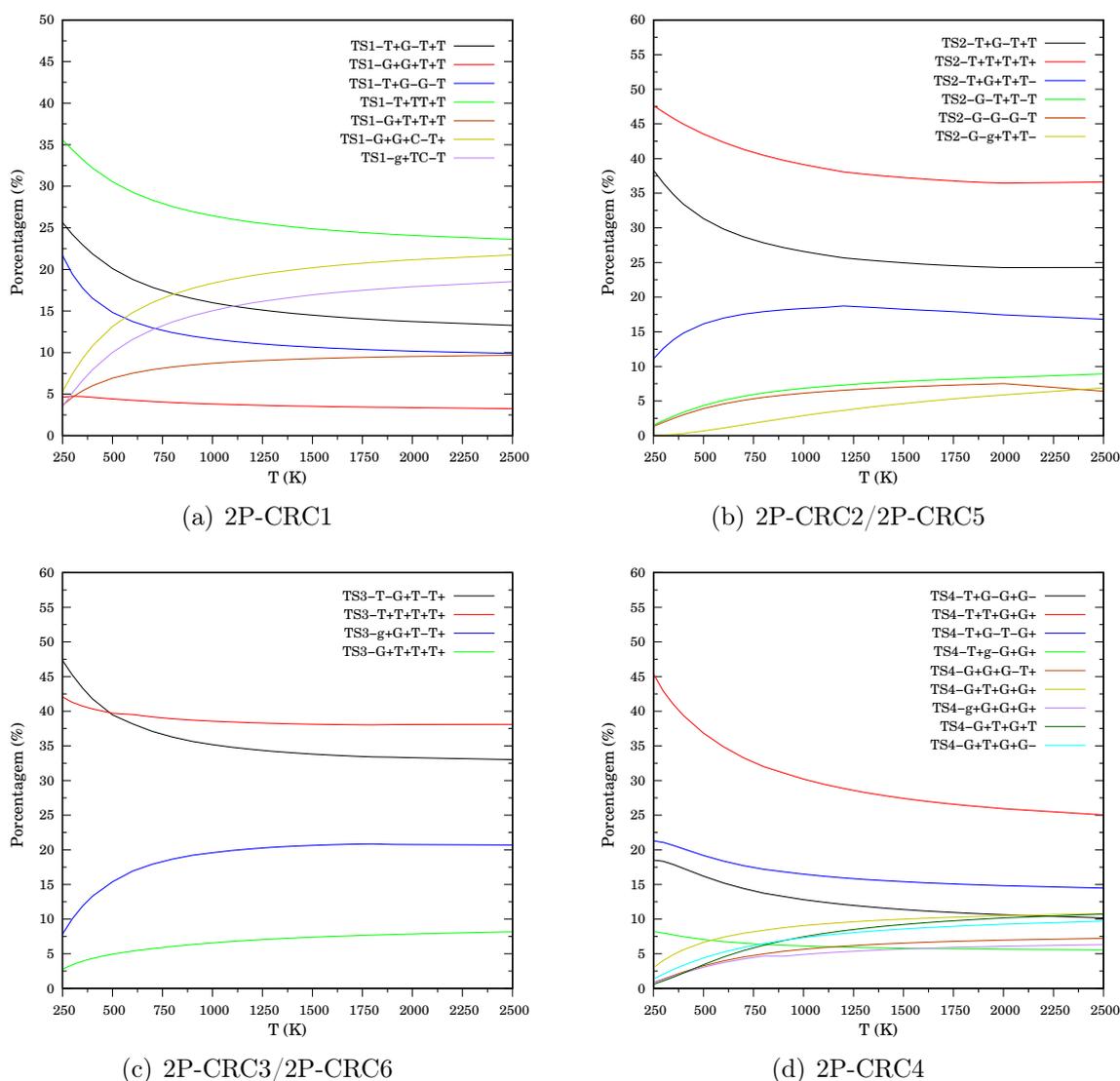


Figura 3.24: Contribuição percentual de cada confôrmero em (a) 2P-CRC1, (b) 2P-CRC2/CRC5, (c) 2P-CRC3/CRC6 e (d) 2P-CRC4, para as constantes de velocidade térmica de abstração de hidrogênio (2P-R_{1α'})-(2P-R_{4γ}).

O aumento do número de confôrmeros em um canal reacional aumenta a complexidade e a diversidade das contribuições de cada rotâmero dos estados de transição às suas correspondentes constantes de velocidade térmica. A Figura 3.24 ilustra as contribuições dos confôrmeros nas constantes de velocidade térmica para as reações de abstração de hidrogênio (2P-R1 $_{\alpha'}$)-(2P-R4 $_{\gamma}$). Para (2P-R1 $_{\alpha'}$), Figura 3.24 (a), é possível observar uma maior contribuição para a constante de velocidade proveniente do confôrmero **TS1-T+TTT+**, localizado a 0,17 kcal/mol, em toda a faixa de temperaturas utilizada neste estudo. Em temperaturas abaixo de 750 e 500 K, os confôrmeros que sucedem o **TS1-T+TTT+** em porcentagem de contribuição é o rotâmero mais estável **TS1-T+G-T+T** e o rotâmero **TS1-T+G-G-T** (0,16 kcal/mol), respectivamente. Acima destas temperaturas há uma inversão de porcentagem de contribuição entre estes confôrmeros e os confôrmeros de maior energia **TS1-G+G+C-T+** (1,10 kcal/mol) e **TS1-g+TC-T** (1,22 kcal/mol).

Nas contribuições dos confôrmeros, para a reação de abstração (2P-R2 $_{\alpha}$), mostrada da Figura 3.24 (b), o confôrmero **TS2-T+T+T+T+** (0,14 kcal/mol) é o que apresenta maior contribuição em toda a faixa de temperaturas, variando de 47,65%, a 250 K, até 36,60%, a 2500 K. Em seguida têm-se que os rotâmeros que mais contribuem para a constante de velocidade é o confôrmero mais estável **TS2-T+G-T+T** e **TS2-T+G+T+T-**, localizado a 0,61 kcal/mol. Os demais rotâmeros que constituem o caminho reacional 2P-CRC2 apresentam contribuições inferiores a 9% em toda a faixa de temperaturas.

Para (2P-R3 $_{\beta}$), a temperaturas abaixo de 500 K, o confôrmero mais estável **TS3-T-G+T-T+** apresenta predominância na contribuição para a constante de velocidade térmica. Acima desta temperatura, nota-se uma inversão e **TS3-T+T+T+T+**, localizado a 0,20 kcal/mol, passa a ter uma maior contribuição. Por fim, para a reação (2P-R4 $_{\gamma}$), na Figura 3.24 (d), têm-se a predominância de contribuição do confôrmero **TS4-T+T+G+G+** (0,28 kcal/mol), em toda a faixa de temperaturas, seguida por **TS4-T+G-T-G+** (0,46 kcal/mol). O confôrmero mais estável, **TS4-T+G-G+G-**, é o terceiro rotâmero que mais contribui para a constante de velocidade térmica em temperaturas abaixo de 2000 K. Acima destas temperaturas, a sua contribuição é superada pelos

confôrmeros de maior energia **TS4-G+T+G+G+** (1,61 kcal/mol) e **TS4-G+T+G+T** (1,90 kcal/mol). De forma similar a análise realizada para a 2-butanona, a Figura 3.25 ilustra a razão entre as funções de partição totais dos estados de transição e da 2-pentanona.

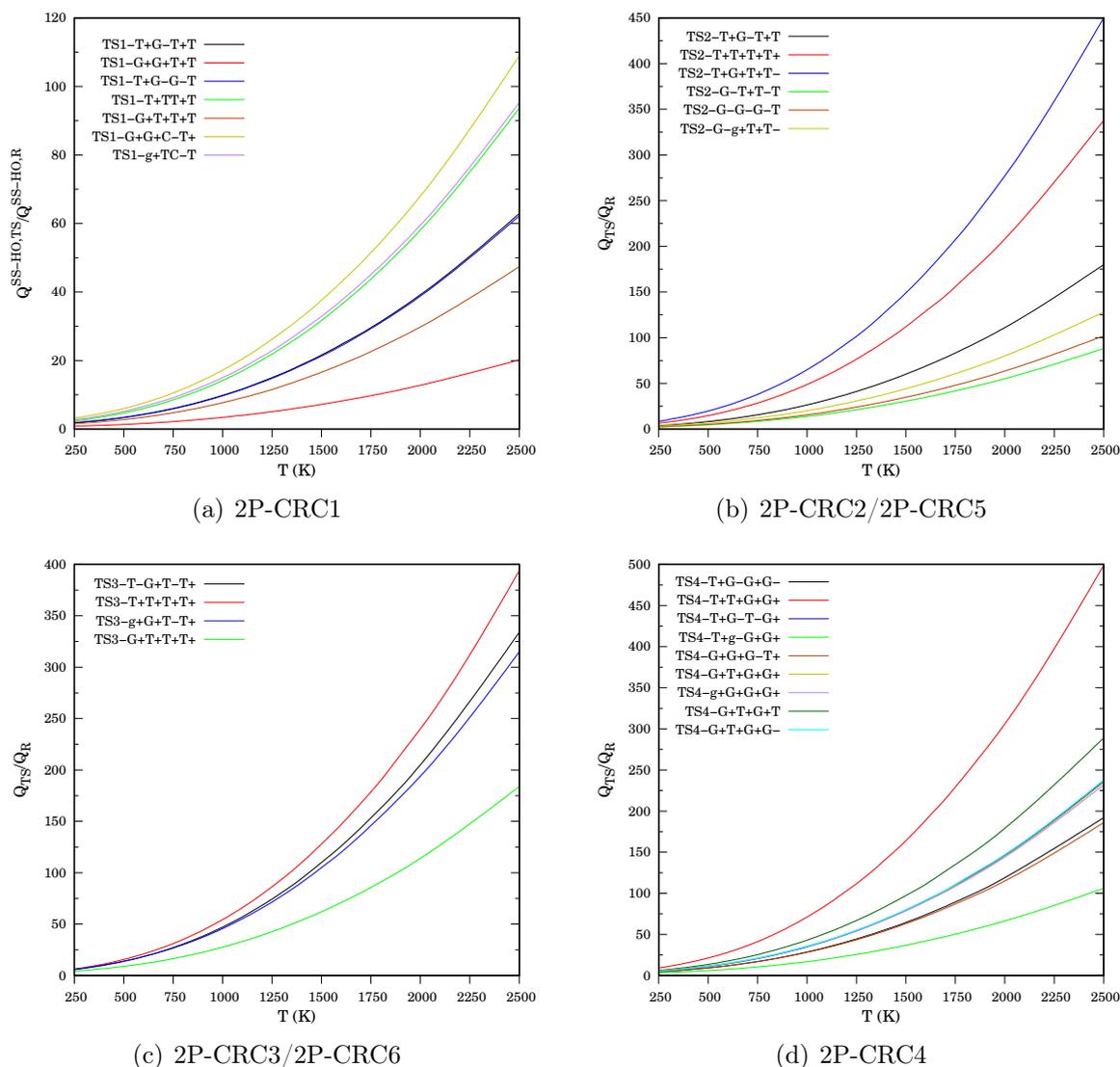


Figura 3.25: Razão entre as funções de partição totais de cada confôrmero do estado de transição com relação ao confôrmero mais estável da 2-pentanona (a) 2P-CRC1, (b) 2P-CRC2/CRC5, (c) 2P-CRC3/CRC6 e (d) 2P-CRC4.

É possível notar, que para (2P-R1 $_{\alpha}$), o rotâmico de maior razão entre as funções de partição é **TS1-G+G+C-T+**, seguido pelos confôrmeros **TS1-g+TC-T** e **TS1-T+TTT+**. Contudo, neste caso, apesar de apresentar estados mais populados, por necessitar de uma maior energia para atingir o seu estado conformacional, o confôrmero **TS1-G+G+C-T+** não é o que apresenta maior contribuição na constante de veloci-

dade térmica dentro da faixa de temperaturas deste trabalho, e sim, **TS1-T+TTT+**. Indicando a prevalência da relação energética quando comparados estes confôrmeros.

Em contrapartida, os confôrmeros **TS1-T+G-T+T** e **TS1-T+G-G-T**, de barreira energética de rotação inferior aos confôrmeros **TS1-G+G+C-T+** e **TS1-g+TC-T**, apresentam também menores razões entre as funções de partição quando comparados a estes dois confôrmeros. Neste caso, a prevalência energética ocorre apenas nas temperaturas abaixo de 750 e 500 K, respectivamente. Acima destas temperaturas, a prevalência de contribuição na constante de velocidade passa a ser associada aos estados mais populados. Com relação a comparação entre esses dois confôrmeros e o confôrmero **TS1-T+TTT+**, tem-se que devido a baixa barreira energética de rotação que separa estes três rotâmeros, a prevalência na contribuição passa a ser do rotâmero **TS1-T+TTT+** que apresenta estados mais populados.

Assim como ocorre para a reação (2P-R1_{α'}), na reação (2P-R2_α), o confôrmero que mais contribui para a constante de velocidade não corresponde ao mais estável. A análise das razões entre as funções de partição dos estados de transição e da 2-pentanona ilustrada na Figura 3.25 (b), mostra que o **TS2-T+T+T+T+** apresenta um maior número de estados populados em relação a **TS2-T+G-T+T**. Como, a barreira de rotação que separa estes dois confôrmeros é muito baixa, a prevalência de contribuição na constante de velocidade térmica, neste caso, tende a ser do rotâmero **TS2-T+T+T+T+**, que apresenta a maior razão entre as funções de partição. Já com relação ao confôrmero **TS2-T+G+T+T-**, que apresenta maior razão entre as funções de partição e também apresenta uma barreira torcional superior, quando comparado a **TS2-T+G-T+T** e **TS2-T+T+T+T+**, a prevalência da contribuição para a constante de velocidade térmica é atribuída a contribuição energética para atingir este estado conformacional.

Para (2P-R3_β), têm-se que o confôrmero **TS3-T+T+T+T+** apresenta estados mais populados que o **TS3-T-G+T-T+** em temperaturas acima de 500 K. Além disso, os dois rotâmeros diferem em uma barreira energética torcional muito pequena. Assim, a medida que a temperatura aumenta, propiciando o acesso a confôrmeros em maior nível energético, é coerente que este confôrmero seja o que mais contribui para a cons-

tante de velocidade do caminho reacional 2P-CRC3 em temperaturas acima de 500 K. Os confôrmeros **TS3-g+G+T-T+** (0,58 kcal/mol) e **TS3-G+T+T+T+** (0,91 kcal/mol) apresentam uma contribuição inferior aos demais confôrmeros. No caso do confôrmero **TS3-g+G+T-T+**, apesar de apresentar razões entre as funções de partição muito próximas do **TS3-T-G+T-T+** a temperaturas inferiores a 1200 K, o maior ganho energético para atingir este estado conformacional desfavorece a sua ocorrência. Dessa forma, têm-se, para estes confôrmeros, a prevalência da relação energética.

Por fim, para (2P-R4_γ), é possível observar que o rotâmero **TS4-T+T+G+G+** apresenta maior estado populacional em toda a faixa de temperaturas se comparado aos demais. Assim, é possível afirmar que, neste caso, o fator que determina a predominância deste confôrmero na constante de velocidade térmica é a maior população deste estado de transição em 2P-CRC4. O mesmo ocorre com o confôrmero **TS4-T+G-T-G+**, que apresenta estados mais populados que o mais estável **TS4-T+G-G+G-**. Com relação aos confôrmeros de maior energia **TS4-G+T+G+G+** e **TS4-G+T+G+T**, têm-se que as razões entre as funções de partição destes confôrmeros é superior as do confôrmero mais estável **TS4-T+G-G+G-** em toda a faixa de temperaturas. Contudo, como estes estados de transição apresentam barreiras de rotação altas, apenas em temperaturas acima de 2000 K, os efeitos relativos a energética passam a ser superados. Dessa forma, para estes confôrmeros, têm-se a predominância da relação energética em temperaturas abaixo de 2000 K.

A inclusão de uma dupla ligação, diversifica os perfis de contribuição de cada confôrmero na constante de velocidade térmica. A Figura 3.26 ilustra as contribuições dos confôrmeros nas constantes de velocidade térmica para as abstrações de hidrogênio (3P2-R1_{α'})-(3P2-R4_γ). Para a reação (3P2-R1_{α'}), Figura 3.26 (a), a maior contribuição na constante de velocidade é do confôrmero mais estável **TS1-T+T+C**, seguido dos de maior energia **TS1-C-G-A+** (0,05 kcal/mol), **TS1-T-G-G-** (1,80 kcal/mol) e **TS1-C-C-a+** (3,94 kcal/mol). Apesar da baixa barreira energética de conversão entre os rotâmeros **TS1-T+T+C** e **TS1-C-G-A+** as suas contribuições para a constante de velocidade diferem de 22% a 6% em toda a faixa de temperaturas adotada neste estudo.

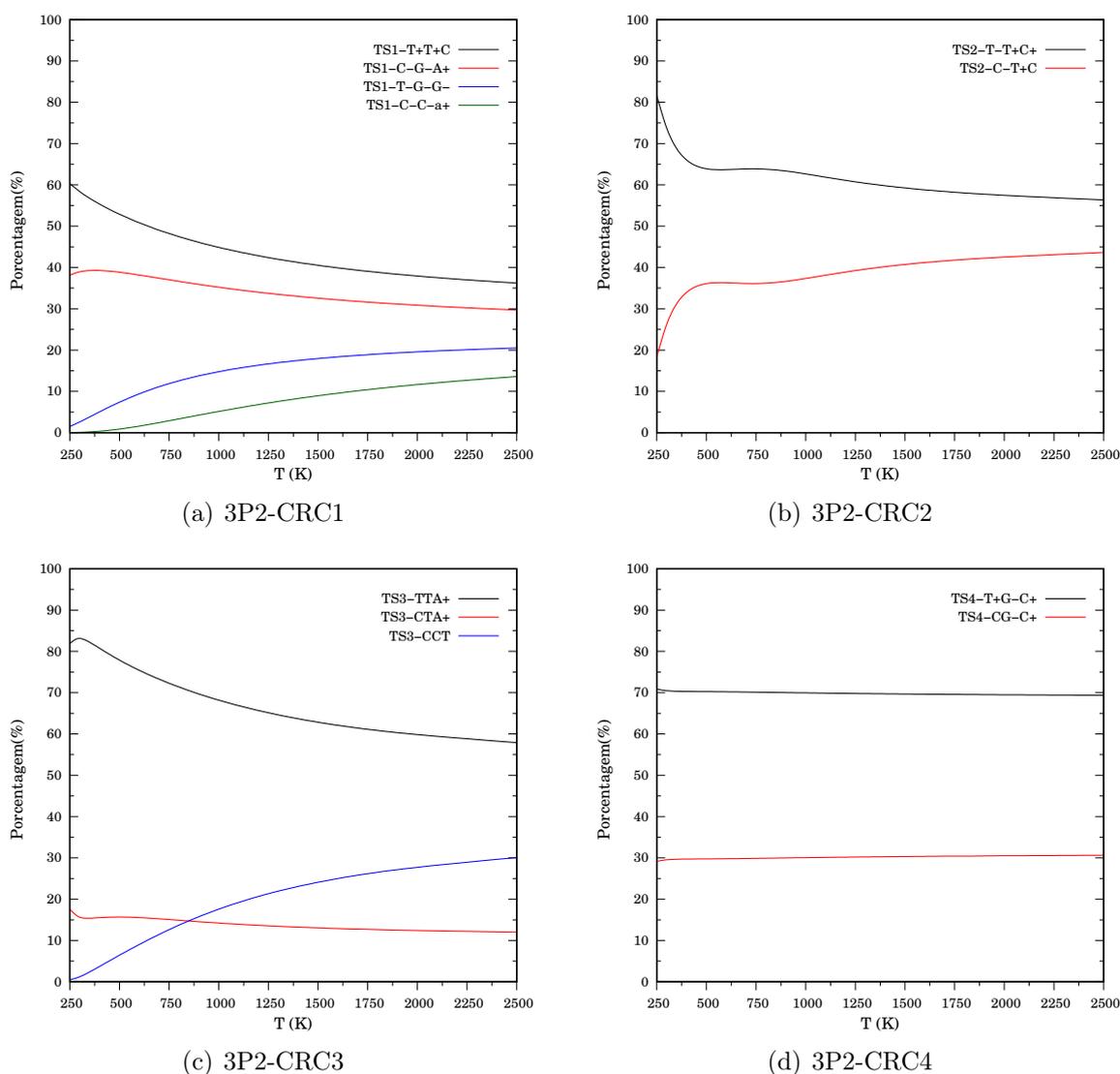


Figura 3.26: Contribuição percentual de cada conformero em (a) 3P2-CRC1, (b) 3P2-CRC2, (c) 3P2-CRC3 e (d) 3P2-CRC4, para as constantes de velocidade térmica de abstração de hidrogênio (3P2-R1 $_{\alpha'}$)-(3P2-R4 $_{\gamma}$)

A menor contribuição observada de **TS1-C-G-A+** é associada a baixa razão entre as funções de partição totais dentre quando comparado aos demais conformeros, Figura 3.27 (a), indicando, um estado quântico menos populado. Com isso, apesar da menor barreira energética que tende a favorecer a ocorrência deste rotâmero, a sua contribuição para a constante de velocidade é abaixo do esperado.

Na reação (3P2-R2 $_{\alpha}$), há também uma maior predominância na contribuição para a constante de velocidade do conformero mais estável **TS2-T-T+C+** seguido do conformero **TS2-C-T+C** (0,04 kcal/mol). Novamente, os conformeros distam em uma di-

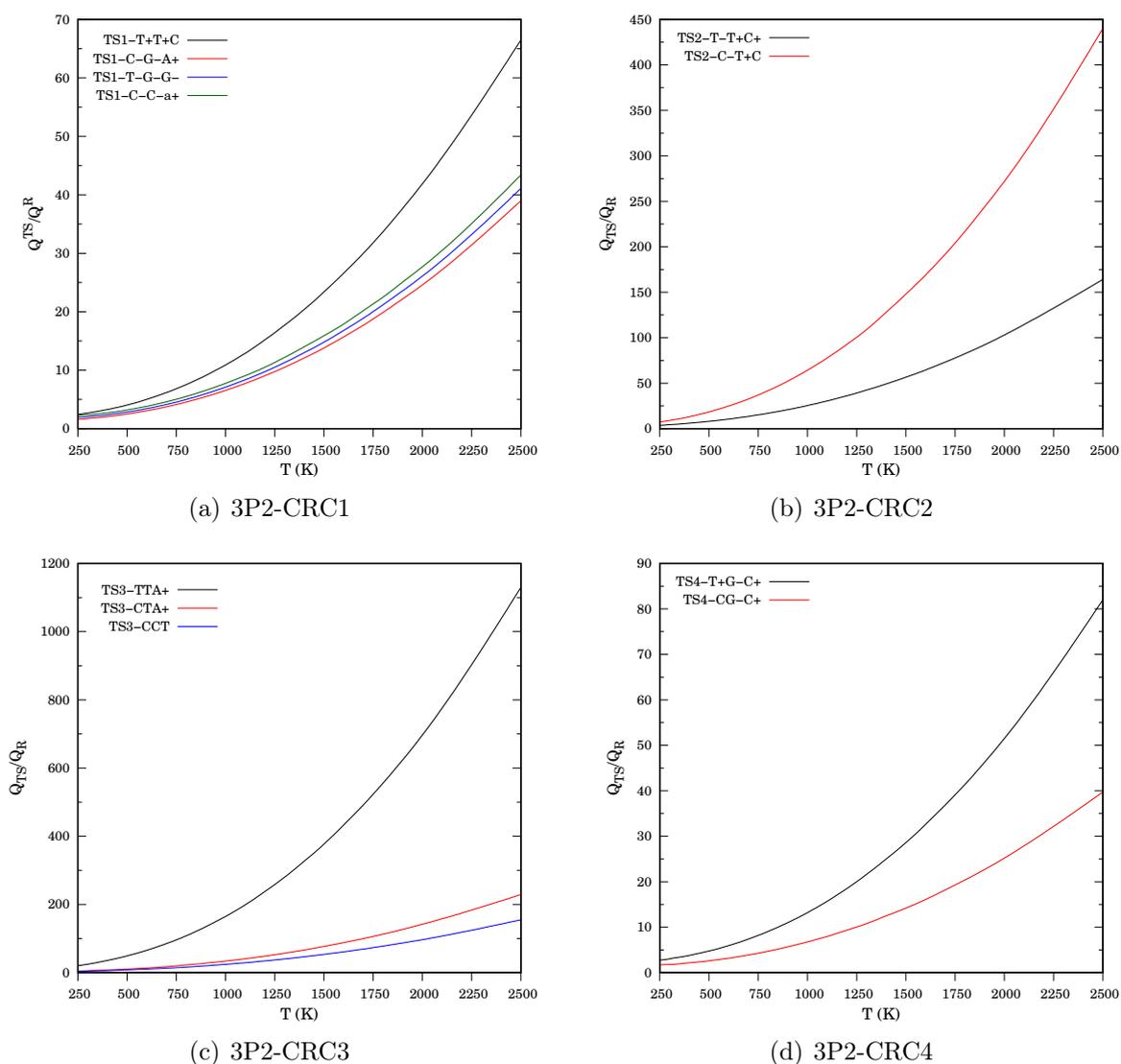


Figura 3.27: Razão entre as funções de partição totais de cada confômero do estado de transição com relação ao confômero mais estável da 3-penten-2-ona (a) 3P2-CRC1, (b) 3P2-CRC2, (c) 3P2-CRC3 e (d) 3P2-CRC4.

ferença energética pequena, capaz de fornecer a **TS2-C-T+C** uma contribuição mais semelhante a do confômero **TS2-T-T+C+**. Além disso, diferentemente do observado para a reação (3P2-R1 $_{\alpha'}$), o rotâmero **TS2-C-T+C** apresenta estados mais populados que o rotâmero **TS2-T-T+C+**. Contudo, o observado é que o rotâmero **TS2-C-T+C** contribui numa faixa de 66% a 12% a menos que **TS2-T-T+C+**, nas temperaturas adotadas neste estudo. Neste caso, a justificativa é devida a localização deste TS mais próxima à região dos produtos, ocasionando um elevado efeito variacional (Tabela 3.13).

Para (3P2-R3 $_{\beta}$), o confômero de maior contribuição também corresponde ao confôr-

mero mais estável **TS3-TTA+**, em toda faixa de temperaturas. Seguido, em temperaturas inferiores a 700 K, pelo confômero **TS3-CTA+** (0,09 kcal/mol) e o confômero **TS3-CCT** (1,95 kcal/mol). A medida em que a temperatura aumenta, há uma inversão na ordem de contribuição entre os rotâmeros de maior energia, em que **TS3-CCT** passa a contribuir mais para a constante de velocidade térmica que **TS3-CTA+**. A majoritária contribuição do rotâmero **TS3-TTA+** pode ser justificada pela maior razão entre as funções de partição totais dos estados de transição e da 3-penten-2-ona, Figura 3.13 (c), indicando que, além do favorecimento energético atribuído ao fato deste ser o confômero mais estável, há também um favorecimento devido ao maior número de estados populados.

Já a inversão de contribuição entre os confômeros **TS3-CTA+** e **TS3-CCT**, em temperaturas acima de 700 K, pode ser justificada com base no elevado efeito de recruzamento que o caminho correspondente a **TS3-CTA+** apresenta (Tabela 3.13). Dessa forma, a medida em que a temperatura eleva-se, permitindo o acesso ao rotâmero **TS3-CCT** de maior energia, a relação energética deixa de ser fator predominante e os efeitos de recruzamento passam a ter maior influência na distribuição de contribuição dos confômeros para a constante de velocidade térmica.

Por fim, para a reação (3P2-R4_γ), com caminho reacional composto por apenas dois confômeros, Figura 3.26 (d), o rotâmero de menor energia **TS4-T+G-C+** também corresponde ao de maior estados populados, Figura 3.27 (d) e, por consequência, é confômero que mais contribui para a constante de velocidade térmica desta reação. Em toda a faixa de temperaturas a propoção de contribuição entre **TS4-T+G-C+** e **TS4-CG-C+** é de aproximadamente 70% e 30%, respectivamente.

3.4.6 Parâmetros de Arrhenius e Energias de Ativação

Os parâmetros de Arrhenius, ajustados a partir da Eq. (3.4), para as reações de abstração de hidrogênio (R1_{α'})-(R3_β), para a 2-butanona, (R1_{α'})-(R4_γ), para a 2-pentanona e 3-penten-2-ona, estão listados na Tabela 3.28. As energias de ativação (E_a) em temperaturas selecionadas, obtidas pela da Eq. (3.6) estão listadas nas Tabelas 3.29 - 3.31. Como o comportamento das constantes de velocidade não é linear, a energia de ativação

computada a partir do gráfico de Arrhenius mostra uma clara dependência com a temperatura. Para as reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona + H, as energias de ativação variam de 5,18 a 19,76 kcal/mol (2B-R1 $_{\alpha'}$), 3,96 a 16,76 kcal/mol (2B-R2 $_{\alpha}$), 7,04 a 20,18 kcal/mol (2B-R3 $_{\beta}$) e de 3,80 a 19,66 kcal/mol para a constante total da reação.

Tabela 3.28: Parâmetros do ajuste de Arrhenius para as constantes de velocidade térmica MP-CVT/SCT(Anar.), para as reações de abstração de hidrogênio 2-butanona + H, 2-pentanona + H e 3-penten-2-ona + H, incluindo as correções para a anarmonicidade torcional.

2-butanona + H					
Reação	$A/\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	n	E/K	T_0/K	RMSR
(2B-R1 $_{\alpha'}$)	$2,37 \times 10^{-13}$	3,02	2127	173	$7,65 \times 10^{-4}$
(2B-R2 $_{\alpha}$)	$2,76 \times 10^{-13}$	2,81	1275	146	$1,35 \times 10^{-3}$
(2B-R3 $_{\beta}$)	$5,42 \times 10^{-13}$	2,77	2913	153	$9,10 \times 10^{-4}$
Total	$2,25 \times 10^{-13}$	3,40	1240	175	$9,40 \times 10^{-4}$
2-pentanona + H					
Reação	$A/\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	n	E/K	T_0/K	RMSR
(2P-R1 $_{\alpha'}$)	$1,91 \times 10^{-13}$	3,05	1992	174	$1,38 \times 10^{-3}$
(2P-R2 $_{\alpha}$)	$3,53 \times 10^{-13}$	2,61	1304	164	$4,92 \times 10^{-4}$
(2P-R3 $_{\beta}$)	$4,13 \times 10^{-13}$	2,71	1946	148	$2,89 \times 10^{-3}$
(2P-R4 $_{\gamma}$)	$3,16 \times 10^{-13}$	2,93	2667	170	$2,49 \times 10^{-3}$
Total	$4,94 \times 10^{-13}$	3,15	1395	194	$5,82 \times 10^{-4}$
3-penten-2-ona + H					
Reação	$A/\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	n	E/K	T_0/K	RMSR
(3P2-R1 $_{\alpha'}$)	$2,16 \times 10^{-13}$	2,95	2170	174	$1,71 \times 10^{-3}$
(3P2-R2 $_{\alpha}$)	$4,78 \times 10^{-13}$	2,75	4915	107	$1,22 \times 10^{-3}$
(3P2-R3 $_{\beta}$)	$4,36 \times 10^{-14}$	2,95	3709	142	$8,32 \times 10^{-4}$
(3P2-R4 $_{\gamma}$)	$1,77 \times 10^{-13}$	2,97	1504	160	$3,15 \times 10^{-4}$
Total	$1,67 \times 10^{-13}$	3,41	1481	171	$2,14 \times 10^{-3}$

É possível observar que, assim como ocorre com as reações da 2-butanona, que a baixas temperaturas, a constante total da reação da 2-pentanona é composta majoritariamente pela abstração no carbono- α . Dessa maneira as energias de ativação assemelham-se às obtidas para a reação (2P-R2 $_{\alpha}$). Deste modo, para as reações de abstração de hidrogênio da 2-pentanona + H, as energias de ativação variam de 4,94 a 19,59 kcal/mol (2P-R1 $_{\alpha'}$), 3,67 a 15,86 kcal/mol (2P-R2 $_{\alpha}$), 5,23 a 17,74 kcal/mol (2P-R3 $_{\beta}$), 6,15 a 20,49 kcal/mol

Tabela 3.29: Energias de ativação em, kcal/mol, para a reação de abstração de hidrogênio 2-butanona + H.

T(K)	2B-R1 _{α'}	2B-R2 _{α}	2B-R3 _{β}	2B-R _{Total}
250	5,18	3,96	7,04	3,80
350	6,86	5,00	8,79	5,12
600	8,98	6,57	10,67	7,18
900	10,69	8,14	12,12	9,17
1500	14,01	11,32	15,02	13,06
1800	15,71	12,94	16,54	15,02
2000	16,85	14,02	17,57	16,34
2500	19,74	16,76	20,18	19,66

Tabela 3.30: Energias de ativação, em kcal/mol, para a reação de abstração de hidrogênio 2-pentanona + H.

T(K)	2P-R1 _{α'}	2P-R2 _{α}	2P-R3 _{β}	2P-R4 _{γ}	2P-R _{Total}
250	4,94	3,67	5,23	6,15	3,67
350	6,56	4,80	6,52	8,05	5,11
600	8,67	6,41	8,15	10,24	7,25
900	10,41	7,89	9,61	11,87	9,13
1500	13,78	10,83	12,58	15,00	12,72
1800	15,51	12,32	14,11	16,62	14,52
2000	16,67	13,33	15,14	17,71	15,74
2500	19,59	15,86	17,74	20,49	18,79

Tabela 3.31: Energias de ativação, em kcal/mol, para a reação de abstração de hidrogênio 3-penten-2-ona + H.

T(K)	3P2-R1 _{α'}	3P2-R2 _{α}	3P2-R3 _{β}	3P2-R4 _{γ}	3P2-R _{Total}
250	5,20	13,04	9,11	4,29	4,29
350	6,90	14,31	11,00	5,55	5,71
600	9,00	15,43	12,88	7,35	7,81
900	10,68	16,54	14,33	9,03	9,78
1500	13,91	19,20	17,34	12,36	13,65
1800	15,56	20,65	18,93	14,06	15,61
2000	16,68	21,65	20,02	15,21	16,93
2500	19,50	24,21	22,79	18,09	20,24

(2P-R4_γ) e de 3,67 a 18,79 kcal/mol para a constante total da reação. A inclusão de um CH₂ a molécula, faz com que as abstrações que ocorrem em (2P-R1_{α'}), (2P-R2_α) e (2P-R4_γ) e que são análogas as reações (2B-R1_{α'}) - (2B-R3_β), apresentem energia de ativação inferior.

A adição de uma dupla ligação entre os carbonos α e β , correspondendo a 3-penten-2-ona, faz com que as energias de ativação para as abstrações de hidrogênio nestes dois carbonos seja maior comparativamente aos carbonos correspondentes da 2-butanona e 2-pentanona. Dessa maneira, as energias de ativação das reações (3P2-R2_α) e (3P2-R3_β) variam de 13,04 a 24,21 kcal/mol e 9,11 a 22,79 kcal/mol, respectivamente. Em contrapartida, a energia de ativação correspondente a abstração do carbono γ é inferior às abstrações análogas da 2-butanona e 2-pentanona, com valores variando de 4,29 a 18,09 kcal/mol. As energias de ativação para a reação (3P2-R1_{α'}) e para a constante total variam de 5,20 a 19,50 kcal/mol e 4,29 a 20,24 kcal/mol, respectivamente.

3.4.7 Distribuição dos Produtos

Como última etapa do trabalho, foram realizadas simulações de cinética de Monte Carlo, com o objetivo de estimatimar as populações dos produtos das reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona. Partindo dos reagentes, as simulações foram realizadas utilizando as constantes obtidas com as aproximações SS-TST, SS-CVT/SCT(Har.), MP-CVT/SCT(Har.) e MP-CVT/SCT(Anar.), dentro da faixa de temperaturas utilizadas neste trabalho. As curvas obtidas para a distribuição dos produtos, de acordo com as diferentes aproximações cinéticas, estão ilustradas nas Figuras 3.28, 3.30 e 3.32. Os resultados foram determinados como $100 \times N/N_{R,0}$, em que N e $N_{R,0}$ são os números de partículas dos produtos e dos reagentes em $t = 0$, respectivamente.

Partindo da 2-butanona + H, que contempla as reações (2B-R1_{α'})-(2B-R3_β), a aproximação MP-CVT/SCT, com a correção da anarmonicidade torcional, indica que a abstração do carbono α é predominante em toda a faixa de temperaturas. Para as abstrações no carbono α' e no carbono β , a temperaturas acima de 1700 K, há uma inversão na formação dos radicais, em que, o produto proveniente da reação (2B-R3_β), passa a ser

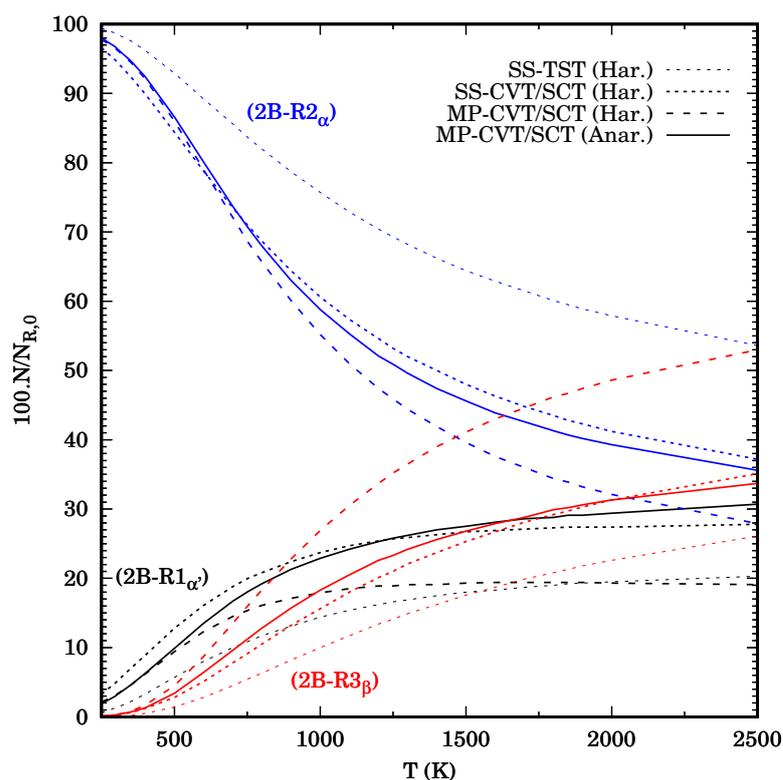
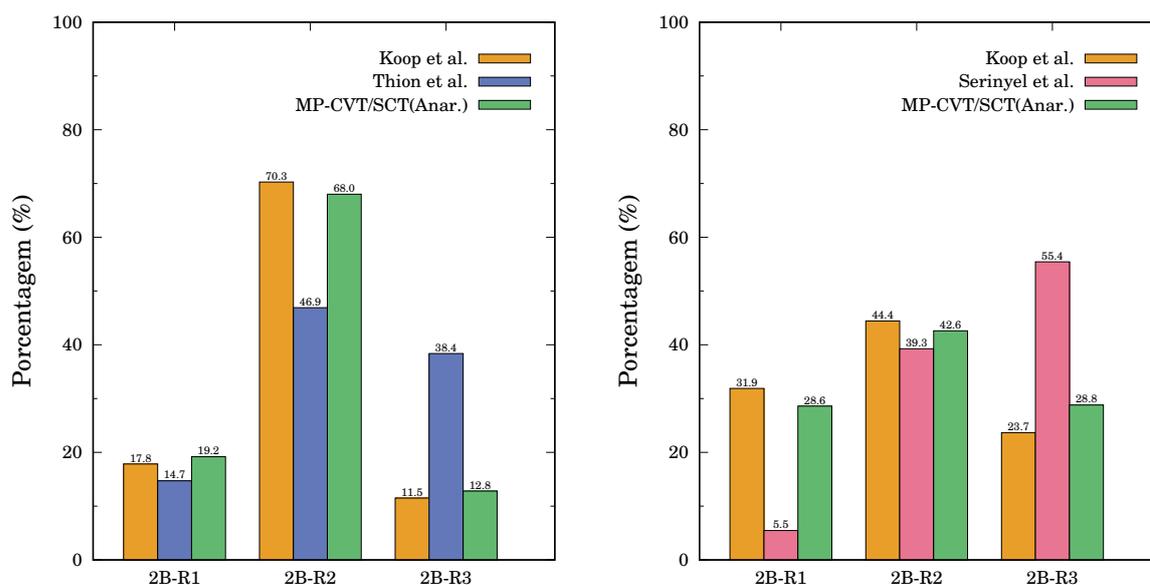


Figura 3.28: Distribuição dos produtos obtidos a partir das simulações de cinética de Monte Carlo, para a reação da 2-butanona + H, utilizando as constantes de velocidade térmica obtidas com as aproximações SS-TST (Har.), SS-CVT/SCT(Har.), MP-CVT/SCT(Har.) e MP-CVT/SCT(Anar.).

formado em maior quantidade. A 700 e 1800 K, as proporções $2B-R1_{\alpha'}:2B-R2_{\alpha}:2B-R3_{\beta}$ são de 17:74:9 e 29:41:30, respectivamente. Uma grande diferença é observada na distribuição dos produtos ao se comparar as aproximações SS e MP. Os valores obtidos para SS-TST e SS-CVT/SCT superestimam a distribuição dos produtos para a reação ($2B-R2_{\alpha}$). Em 1200 K, a constante harmônica SS-TST (SS-CVT/SCT) indica que a formação do radical $CH_3COCHCH_3$ é de 70% (55%). Quando os demais caminhos são incluídos na determinação da constante de velocidade, a distribuição cai para 52%. A aproximação MP-CVT/SCT harmônica superestima a distribuição da formação do radical $CH_3COCH_2CH_2$. A 1200 K, este radical é formado em 34%, quando a anarmonicidade torcional é corrigida, a distribuição deste produto decai para 23%.

Uma comparação entre a distribuição dos produtos para esta reação obtida com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) e os valores experimentais e teóricos fornecidos por Serinyel *et al.*, Thion *et al.* e Kopp *et al.* é ilustrada na Figura 3.29. A 800 K, Figura 3.29



Referências [18, 22, 23]

Figura 3.29: Distribuição dos produtos para as reações $(2B-R1_{\alpha'})$ - $(2B-R3_{\beta})$ da 2-butanona obtidas neste trabalho com a aproximação anarmônica MP-CVT/SCT e obtidas por Serinyel *et al.*, Thion *et al.* e Kopp *et al.* a 800 K (esquerda) e 1700 K (direita)

(esquerda), a formação do produto correspondente a abstração de hidrogênio do carbono α' está em excelente concordância com a distribuição dos produtos obtidos por Thion *et al.* e Kopp *et al.*. Para as abstrações nos carbonos α e β , os resultados obtidos neste estudo estão em excelente concordância com os dados reportados por Kopp *et al.* diferindo apenas em 2,3 e 1,3%, respectivamente. Comparando-se os resultados deste estudo e os apresentados por Thion *et al.*, para as mesmas abstrações, os resultados superestimam e subestimam as abstrações nos carbonos α e β , respectivamente. A 1700 K, os resultados obtidos com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) mostram estar em excelente concordância com os fornecidos por Kopp *et al.*. Comparando-se com os valores apresentados por Serinyel *et al.* os resultados obtidos com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) superestima e subestima a distribuição de produtos para as reações $(2B-R1_{\alpha'})$ e $(2B-R3_{\beta})$, respectivamente. E encontram-se em excelente concordância para a reação $(2B-R2_{\alpha})$.

Para a reação da 2-pentanona + H, a abstração de hidrogênio do carbono- α é predominante na faixa de temperaturas de 250-2000 K. Acima de 2000 K, a abstração do carbono- β passa a ser favorecida. A 600 e 1500 K, a proporção $2P-R1_{\alpha'}:2P-R2_{\alpha}:2P-R3_{\beta}:2P-\gamma$ é de 11:62:22:5 e 21:33:28:18, respectivamente. Uma grande diferença também é observada na

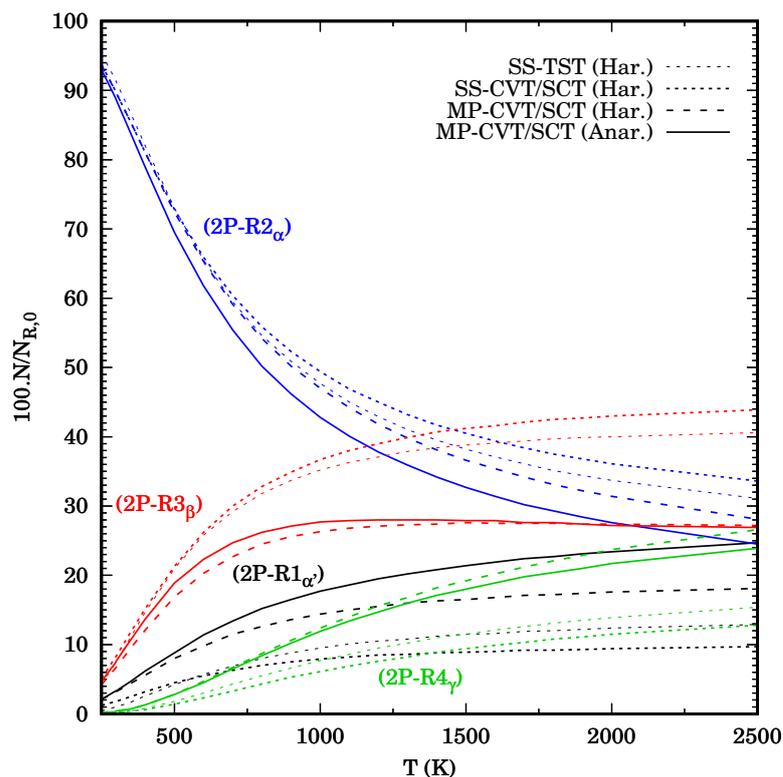
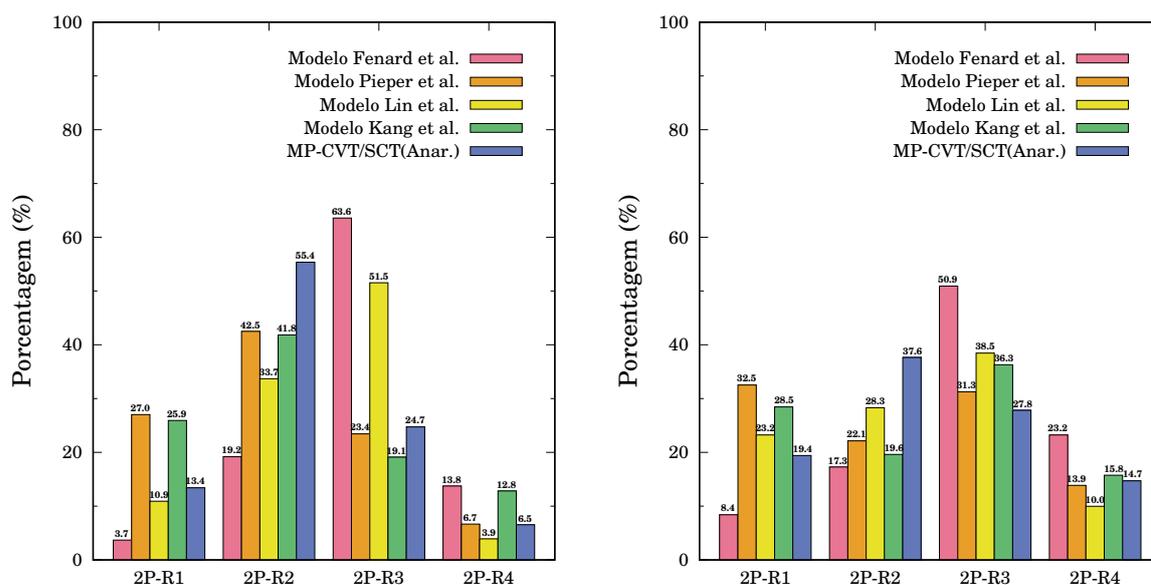


Figura 3.30: Distribuição dos produtos obtidos a partir das simulações de cinética de Monte Carlo, para a reação da 2-pentanona + H, utilizando as constantes de velocidade térmica obtidas com as aproximações SS-TST (Har.), SS-CVT/SCT(Har.), MP-CVT/SCT(Har.) e MP-CVT/SCT(Anar.).

distribuição dos produtos obtidas a partir das aproximações SS- e MP-. Os valores obtidos para SS-TST e SS-CVT/SCT superestimam a distribuição dos produtos para (2P-R2_α) e (2P-R3_β). Em 1000 K, a constante harmônica SS-TST (SS-CVT/SCT) indica que a contribuição de formação dos radicais H₃COCHC₂CH₃ + H₂ e H₃COC₂CHCH₃ + H₂ é 48% (49%) e 35% (37%), respectivamente. Quando a contribuição dos caminhos mais energéticos são levados em consideração, essa distribuição cai para 43 e 28%, respectivamente.

Para a distribuição dos produtos das reações (2P-R1_{α'}) e (2P-R4_γ), as aproximações SS-TST e SS-CVT/SCT subestimam a distribuição dos produtos. A 1200 K, a constante harmônica SS-TST (SS-CVT/SCT) indica que a contribuição de formação dos produtos destas reações são 10% (8,5%) e 9,5% (7,6%). Com a adição da contribuição dos caminhos mais energéticos, a distribuição sobe para 19,5 e 15%, respectivamente.

A comparação entre a distribuição dos produtos obtidas com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) e os modelos contruídos por Fenard *et al.*, Pieper *et al.*, Lin *et al.* e



Referências [26, 28, 29, 31]

Figura 3.31: Distribuição de formação dos produtos para as reações de abstração de hidrogênio (2P-R1 $_{\alpha'}$)-(2P-R4 $_{\gamma}$) obtidas neste trabalho com a aproximação anarmônica MP-CVT/SCT e através dos modelos desenvolvidos por Fenard *et al.*, Pieper *et al.*, Lin *et al.* e Kang *et al.* a 700 K (esquerda) e 1200 K (direita).

Kang *et al.* estão ilustradas na Figura 3.31. A 700 K, os modelos propostos por Pieper *et al.* e Kang *et al.* superestimam a abstração de hidrogênio do carbono α' em aproximadamente 12-13%, por outro lado, o modelo proposto por Fenard *et al.* subestima em aproximadamente 10% a distribuição dos produtos. A formação dos produtos para a abstração nesse sítio obtida pelo modelo proposto por Lin *et al.* encontra-se em boa concordância com este estudo. Para a abstração no sítio α , todos os modelos fornecem uma porcentagem de formação do produto correspondente menor do que o obtido com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.), com o modelo desenvolvido por Fenard *et al.* apresentando maior discrepância, correspondendo a 36% de diferença. Para as abstrações que correspondem a reação (2P-R3 $_{\beta}$), os modelos de Fenard *et al.* e Lin *et al.* superestimam a formação do produto em uma faixa de 27-39%, enquanto que, os modelos de Pieper *et al.* e Kang *et al.* encontram-se em boa concordância com a formação deste produto obtida neste estudo. Com relação a abstração que ocorre na reação (2P-R4 $_{\gamma}$), a distribuição de produtos obtida pelo modelo desenvolvido por Pieper *et al.* encontra-se em excelente concordância.

A medida em que a temperatura aumenta, a distribuição dos produtos fornecida pelos modelos de Pieper *et al.* e Kang *et al.* tornam-se mais próximas das obtidas neste estudo para a abstração que ocorre no carbono γ . Entretanto, para a reação (2P-R2 $_{\alpha}$), todos os modelos continuam subestimando a formação do produto desta reação em uma faixa de aproximadamente 9-20%. Para as abstrações que ocorrem no carbono β , o modelo desenvolvido por Fenard *et al.* continua a demonstrar altos valores de formação de produto, diferindo deste trabalho em aproximadamente 23%. Os demais modelos superestimam a distribuição para esta reação em uma faixa de 3,5-11%. A discrepância associada a distribuição dos produtos obtidos com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) e as fornecidas pelos demais modelos, podem estar relacionadas a diferença entre as energias de dissociação de ligação das ligações C-H envolvidas nas reações de abstração e os efeitos de tunelamento para a 2-butanona, n-pentano e 2-pentanona, apesar das suas similaridades.

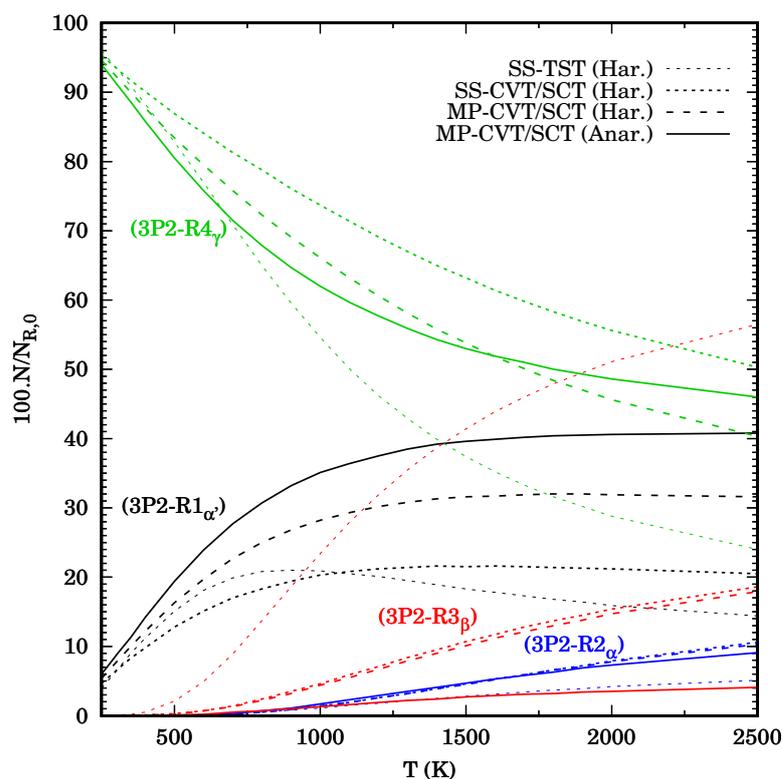


Figura 3.32: Distribuição dos produtos obtidos a partir das simulações de cinética de Monte Carlo, para a reação da 3-penten-2-ona + H, utilizando as constantes de velocidade térmica obtidas com as aproximações SS-TST (Har.), SS-CVT/SCT(Har.), MP-CVT/SCT(Har.) e MP-CVT/SCT(Anar.).

Por fim, para a reação da 3-penten-2-ona + H, a abstração de hidrogênio do carbono

γ é predominante em toda a faixa de temperaturas. Em temperaturas abaixo de 800 K, as abstrações dos carbonos α' e β , correspondem a menos de 1%. A 700 K, por exemplo, a formação dos radicais provenientes destas reações é de 0,3 e 0,5%, respectivamente. A proporção (3P2-R1 $_{\alpha'}$):(3P2-R2 $_{\alpha}$):(3P2-R3 $_{\beta}$):(3P2-R4 $_{\gamma}$), a 1900 K, é de 41:7:3:49. Uma grande diferença é observada na distribuição dos produtos obtidas a partir das aproximações SS e MP com correção da anarmonicidade torcional, os valores obtidos para SS-TST subestimam a distribuição dos produtos para (3P2-R1 $_{\alpha'}$) e (3P2-R2 $_{\alpha}$), em toda faixa de temperaturas, e para (3P2-R4 $_{\gamma}$) em temperaturas acima de 700 K. Em 1200 K, a constante harmônica SS-TST(MP-CVT/SCT(Anar.)), para estas reações, indica que a contribuição de formação dos radicais é 20% (38%), 2% (3%) e 46% (58%), respectivamente.

Considerando as aproximações harmônicas SS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT em relação a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.), têm-se que para a reação (3P2-R1 $_{\alpha'}$) as distribuições dos produtos são subestimadas em toda a faixa de temperaturas. A 400 e 1300 K, as aproximações SS-CVT/SCT (MP-CVT/SCT(Har.)) indicam que a contribuição de formação dos radicais é 10% (12%) e 21% (31%), respectivamente. A medida em que adicionam-se caminhos mais energéticos e com a adição da correção da anarmonicidade torcional, esta distribuição sobe para 14% e 39%, respectivamente. Para a reação (3P2-R4 $_{\gamma}$), a aproximação SS-CVT/SCT superestima os resultados obtidos com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) em toda a faixa de temperaturas, enquanto que, a aproximação MP-CVT/SCT(Har.) superestima esta distribuição em temperaturas inferiores a 1500 K. Com relação a (3P2-R2 $_{\alpha}$), as distribuições obtidas com as aproximações SS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT(Har.) encontram-se em boa concordância com a distribuição obtida com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.), principalmente em temperaturas abaixo de 1700 K.

Para a distribuição dos produtos das reações (3P2-R3 $_{\beta}$), as aproximações harmônicas SS-TST, SS-CVT/SCT e MP-CVT/SCT, superestimam a distribuição dos produtos em toda a faixa de temperaturas. A 1500 K, as distribuições percentuais do produto proveniente da abstração de hidrogênio no carbono β , dentro das aproximações harmônicas, correspondem a 41%, 11% e 10%, respectivamente. Com a adição da contribuição dos cami-

nhos mais energéticos e a correção da anarmonicidade torcional, a distribuição é reduzida para 3%.

Capítulo 4

Conclusões

Neste estudo, foram investigadas a estrutura e energética dos pontos estacionários gerados pelas reações de abstração de hidrogênio da 2-butanona, 2-pentanona e 3-penten-2-ona, bem como os parâmetros da cinética e dinâmica envolvendo essas reações. O modelo de estrutura eletrônica foi validado a partir da escolha da melhor combinação entre funcional de densidade e conjunto de base, que foram utilizados na busca conformacional e obtenção das constantes de velocidade térmica. O nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p) apresentou os menores erros nas estimativas energéticas, quando comparado aos resultados obtidos com o nível CCSD(T)/CBS_{D-T}.

No nível M06-2X/6-31+G(d,p), foram encontrados 24 confôrmeros para reagentes e estados de transição das reações de abstração da 2-butanona, 64 confôrmeros para as abstrações a partir da 2-pentanona e 22 confôrmeros para as reações da 3-penten-2-ona. As funções de partição multiestrutural rovibracionais foram calculadas na aproximação MS-T(C), e o desvio da harmonicidade foram estimados. As constantes de velocidade térmica, harmônicas (Har.) e anarmônicas (Anar.), para todas as reações estudadas, foram obtidas com as aproximações da Teoria do Estado de Transição (SS-TST), Teoria do Estado de Transição Canônica Variacional (SS-CVT/SCT), Teoria do Estado de Transição Variacional Multiestrutural (MS-CVT/SCT) e com a Teoria do Estado de Transição Variacional Multicaminhos (MP-CVT/SCT), com a contribuição de tunelamento quântico contabilizado através do modelo de pequena curvatura (SCT), numa ampla faixa de temperaturas ($T = 250 - 2500$ K).

A constante de velocidade térmica total para a reação da 2-butanona + H, obtida com a aproximação MP-CVT/SCT(Anar.) encontra-se em excelente concordância com a constante estimada por Serinyel *et al.*. Para a reação da 2-pentanona + H, as constantes de velocidade térmica obtidas na aproximação MP-CVT/SCT(Anar.), subestimam as constantes obtidas pelos modelos desenvolvidos por Fenard *et al.* e Pieper *et al.* em um fator de dois e superestimam as constantes obtidas pelo modelo desenvolvido por Lin *et al.* em três vezes. As discrepâncias entre as constantes identificadas neste estudo e aquelas fornecidas por modelos cinéticos pré-existentes ocorrem porque as constantes de velocidade desses modelos são analogias baseadas nas abstrações de carbonos da 2-butanona e *n*-pentano. Portanto, este trabalho é representado a primeira descrição direta das constantes de velocidade da reação 2-pentanona + H. Para a reação da 3-penten-2-ona + H, os resultados obtidos neste trabalho representam a primeira obtenção das constantes de velocidade térmica para esta reação. Em uma comparação entre as constantes de velocidade térmica total de abstração de hidrogênio entre as três cetonas, revela que as constantes para a reação da 2-pentanona + H é superior a das demais cetonas. Sendo assim, considerando o interesse em espécies que possam atuar como substituintes ao biodiesel ou que possam ser misturadas ao biodiesel, levando-se em conta apenas a velocidade térmica de abstração do hidrogênio por um radical hidrogênio, a cetona 2-pentanona seria a mais indicada dentre as três cetonas avaliadas neste estudo.

Uma análise da contribuição conformacional para a constante de velocidade térmica, também foi realizada para cada um dos caminhos reacionais envolvidos nas três reações de abstração estudadas. Foram utilizados critérios energéticos relacionados a altura de barreira de rotação, bem com critérios que contemplam os estados energéticos mais populados, de acordo com as funções de partição total de cada um dos confôrmeros presentes em cada CRC. Como resultado, foi observado a prevalência da relação energética quando o número de confôrmeros existentes em um CRC é baixo. Quando há um número maior de confôrmeros, a contribuição de rotâmeros com maiores barreiras de rotação passam a ser mais expressivas devido a prevalência do estado mais populado. Além disso, pode-se observar que a abstração de hidrogênio de um carbono contendo uma dupla ligação faz

com que os efeitos variacionais sejam mais importantes que os energéticos e populacionais na porcentagem de contribuição de cada rotâmero para a constante de velocidade térmica.

Este trabalho também apresenta a influência do recruzamento, tunelamento, múltiplas estruturas e anarmonicidade torcional na distribuição dos produtos das reações de abstração da 2-butanona + H, 2-pentanona + H e 3-penten-2-ona + H. Na melhor estimativa, para a reação envolvendo a 2-butanona, o produto formado pela abstração de hidrogênio no carbono α é predominante em toda faixa de temperatura. Observou-se também uma forte influência do tipo de aproximação cinética na determinação das distribuições dos produtos formados pelas reações estudadas. As aproximações SS-TST e SS-CVT/SCT, por exemplo, superestimaram a formação dos produtos provenientes da reação (2B-R2 $_{\alpha}$), enquanto que a aproximação MP-CVT/SCT(Har.) superestimou a formação dos produtos gerados pela abstração de hidrogênio no carbono β . Comparativamente a valores experimentais e teóricos já disponíveis na literatura, os resultados obtidos neste trabalho encontram-se em excelente concordância com as distribuições fornecidas por Kopp *et al.* para as formações dos produtos provenientes das reações (2B-R1 $_{\alpha'}$)-(2B-R3 $_{\beta}$).

Na melhor estimativa deste estudo, para a reação envolvendo a 2-pentanona, a abstração de hidrogênio do carbono α é predominante até 2000 K. Acima desta temperatura a abstração do carbono β passa a ser favorecida. Também foi observado a influência do tipo de aproximação cinética na determinação das distribuições dos produtos das reações estudadas. Para as reações (2P-R2 $_{\alpha}$) e (2P-R3 $_{\beta}$), por exemplo, as aproximações SS-TST e SS-CVT/SCT, superestimaram a formação dos produtos correspondentes a estas reações, enquanto que, para as reações (2P-R1 $_{\alpha'}$) e (2P-R4 $_{\gamma}$), as mesmas aproximações subestimam a formação dos produtos correspondentes a estas reações. Para a reação de abstração da 3-penten-2-ona, têm-se que a abstração que ocorre no carbono γ é predominante em toda faixa de temperaturas, tendo a formação dos produtos provenientes das abstrações nos carbonos α e β correspondendo a menos de 1% em temperaturas inferiores a 800 K. Neste caso, as distribuições dos produtos também é afetada com a variação das aproximações cinéticas. Para as reações (3P2-R1 $_{\alpha'}$) e (3P2-R2 $_{\alpha}$), por exemplo, a distribuição obtida a partir das constantes SS-TST subestimam a distribuição obtida com a aproximação

MP-CVT/SCT(Anar.) em toda a faixa de temperaturas.

Súmula Curricular

- Dados Pessoais

Nome: Maiara Oliveira Passos

Data e Local de Nascimento: 05/04/1991 - Salvador - Bahia.

- Educação

Fundação Baiana de Engenharia, Ensino Médio, Salvador - BA, 2008.

Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, 2017. Licenciatura em Química.

Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, 2019. Mestrado em Química.

Universidade Federal da bahia, Salvador - BA, 2023. Doutorado em Química.

- Formação Complementar

Alguns métodos aproximativos usados em Cálculos de Estrutura Eletrônica, Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, 2017.

Columbus in João Pessoa: A Quantum Chemistry Course, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB, 2019.

- Congressos e Simpósios

* X Escola de Modelagem Molecular em Sistemas biológicos, 2021.

* XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2021.

* LatinXChem, 2020.

* VIII SEEDMOL, 2020.

- * ACS on Campus, 2019.
- * XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2019.
- * XIX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2017.
- * Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão, 2017.
- * ACS/SBQ Skill Workshop for Young Brazilian Scientists and Engineers, 2016.

- Ocupação

Bolsista de Iniciação a Docência, PIBID-CAPEs, 07/2015 - 07/2016.

Bolsista de Iniciação Científica, PIBIC-CNPq, 08/2016 - 04/2017.

- Publicações

- * **M. O. PASSOS**, I. A. LINS, T. V. ALVES, Rate coefficients and product branching ratios for (E)-2-butenal + H reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 14246 (2020).
- * I. A. LINS, **M. O. PASSOS**, T. V. ALVES, High-temperature rate constants for CH₃COOH + OH reactions: the effects of multiple structures and paths. *Theor. Chem. Acc.* **139**, 85 (2020).
- * **M. O. PASSOS**, I. A. LINS, M. F. VENÂNCIO, T. V. ALVES, Differences in the torsional anharmonicity between reactant and transition state: the case of 3-butenal + H abstraction reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 25414 (2021).
- * G. F. DE MELO, A. R. BELINASSI, **M. O. PASSOS**, F. R. ORNELLAS, T. V. ALVES, Electronic states and spectroscopic parameters of the iodocarbyne cation, CI⁺. *Chem. Phys. Lett.* **771**, 138514 (2021).
- * **M. O. PASSOS** e T. V. ALVES, Conformational influence on the thermal rate constants and product distributions of 2-butanone + H abstraction reactions. *Chem. Phys. Lett.* **801**, 139723 (2022).

- * J. L. NASCIMENTO, **M. O. PASSOS**, T. V. ALVES, Multistructural partition function truncation and its effect on the thermal rate constants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 19512 (2023).

• Resumos em Congressos

- * **PASSOS, M. O.**; ALVES, T. V. . Efeitos da flexibilidade conformacional e da anarmonicidade torcional na distribuição dos produtos da reação 2-butanona + H, XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Remoto, 2021.
- * **PASSOS, M. O.**; LINS, I. A. ; VENÂNCIO, MATEUS FERNANDES ; ALVES, T. V. . Differences in the torsional anharmonicity between reactant and transition state: the case of 3-butenal + H abstraction reactions, XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Remoto, 2021.
- * **PASSOS, M. O.**; ALVES, T. V. . Constantes de Velocidades Térmica Anarmônica para as reações 2-Butanona + H, VII SEEDMOL, Remoto, 2020.
- * **PASSOS, M. O.**; ALVES, T. V. . Kinetics study of $\text{CH}_3\text{COCHCH}_2\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHCH}_3$, LatinXChem, Remoto, 2020.
- * **PASSOS, M. O.**; LINS, I. A. ; ALVES, T. V. . Efeito da substituição isotópica nas constantes de velocidade da reação de abstração de hidrogênio do metanoato de metila por O (^3P), XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, João Pessoa - PB, 2019.
- * **PASSOS, M. O.**; ALVES, T. V. . Metaestabilidade dos estados de mais baixa energia da molécula Cl^{2+} , XIX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Águas de Lindóia - SP, 2017.
- * **PASSOS, M. O.**; ALVES, T. V. . Estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula Cl^{2+} , Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão, Salvador - BA, 2017.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Rajkumar e J. Thangaraja, *Fuel* **2019**, *240*, 101–118.
- [2] W. Zhong e N. M. Mahmoud e Q. Wang, *Fuel* **2022**, *310*, 122293.
- [3] K. Kohse-Höinghaus e P. Oßwald e T. A. Cool e T. Kasper e N. Hansen e F. Qi e C. K. Westbrook e P. R. Westmoreland, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (21), 3572–3597.
- [4] Brasil, *Diário Oficial da República Federativa do Brasil* **2016**.
- [5] Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética - EPE, **2022**.
- [6] A. Ramos e E. Monteiro e A. Rouboa, *Energy Conversion and Management* **2022**, *270*, 116271.
- [7] C. Song e C. Zhang e S. Zhang e H. Lin e Y. Kim e M. Ramakrishnan e Y. Du e Y. Zhang e H. Zheng e D. Barceló, *Science of The Total Environment* **2020**, *749*, 141972.
- [8] S. V. Vassilev e D. Baxter e L. K. Andersen e C. G. Vassileva e T. J. Morgan, *Fuel* **2012**, *94*, 1–33.
- [9] L. Gasnot e V. Decottignies e A. Turbiez e J. F. Pauwel, *Combustion Science and Technology* **2000**, *161* (1), 1–25.
- [10] K. Lam e D. F. Davidson e R. K. Hanson, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (23), 5549–5559.
- [11] C-W. Zhou e J. M. Simmie e H. J. Curran, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*.

- [12] T. Gierczak e M. K. Gilles e S. Bauerle e A. R. Ravishankara, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107* (25), 5014–5020.
- [13] G. S. Tyndall e J. J. Orlando e T. J. Wallington e M. D. Hurley e M. Goto e M. Kawasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2189–2193.
- [14] M. Wollenhaupt e S. A. Carl e A. Horowitz e J. N. Crowley, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104* (12), 2695–2705.
- [15] J. D. Raff e P. S. Stevens e R. A. Hites, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (21), 4728–4735.
- [16] J. Cheng e C. Zou e Y. Liu e S. Liu e H. Jia e X. You, *Fuel* **2019**, *236*, 1018 – 1025.
- [17] E. E. Dames e K-Y. Lam e D. F. Davidson e R. K. Hanson, *Combustion and Flame* **2014**, *161* (5), 1135 – 1145.
- [18] Z. Serinyel e N. Chaumeix e G. Black e J. M. Simmie e H. J. Curran, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (46), 12176–12186.
- [19] R. S. Tranter e R. W. Walker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1262–1270.
- [20] R. R. Baldwin e R. F. Simmons, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 680–693.
- [21] J. P. Orme e H. J. Curran e J. M. Simmie, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (1), 114–131.
- [22] S. Thion e P. Diévarit e P. Van Cauwenberghe e G. Dayma e Z. Serinyel e P. Dagaut, *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36* (1), 459–467.
- [23] W. A. Kopp e U. Burke e M. Döntgen e L. C. Kröger e H. Minwegen e K. A. Heufer e K. Leonhard, *Proceedings of the Combustion Institute* **2017**, *36* (1), 203–210.
- [24] H-H. Carstensen e A. M. Dean e O. Deutschmann, *Proceedings of the Combustion Institute* **2007**, *31* (1), 149–157.
- [25] H. Hippler e J. Troe e H. J. Wendelken, *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *78* (11), 6709–6717.

- [26] J. Pieper e C. Hemken e R. Büttgen e I. Graf e N. Hansen e K. A. Heufer e K. Kohse-Höinghaus, *Proceedings of the Combustion Institute* **2019**, *37* (2), 1683–1690.
- [27] J. Bugler e B. Marks e O. Mathieu e R. Archuleta e A. Camou e C. Grégoire e K. A. Heufer e E. L. Petersen e H. J. Curran, *Combustion and Flame* **2016**, *163*, 138–156.
- [28] Y. Fenard e J. Pieper e C. Hemken e H. Minwegen e R. D. Büttgen e K. Kohse-Höinghaus e K. A. Heufer, *Combustion and Flame* **2020**, *216*, 29–44.
- [29] Q. Lin e C. Zou e S. Liu e Y. Wang e L. Lu e C. Peng, *Combustion and Flame* **2021**, *231*, 111453.
- [30] E. Brochu e V. M. Cora e N. de Freitas, *A Tutorial on Bayesian Optimization of Expensive Cost Functions, with Application to Active User Modeling and Hierarchical Reinforcement Learning*, **2010**.
- [31] S. Kang e W. Liao e W. Sun e K. Lin e H. Liao e K. Moshhammer e P. Dagaut e N. Hansen e B. Yang, *Combustion and Flame* **2022**, 112561.
- [32] M. B. Blanco e I. Barnes e P. Wiesen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (24), 6033–6040.
- [33] N. Illmann e I. Patroescu-Klotz e P. Wiesen, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2021**, *21* (24), 18557–18572.
- [34] C. E. Canosa-Mas e M. L. Flugge e M. D. King e R. P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 643–650.
- [35] D. J. Stewart e S. H. Almagro e J. P. Lockhart e O. M. Mohamed e D. R. Nutt e C. Pfrang e G. Marston, *Atmospheric Environment* **2013**, *70*, 227–235.
- [36] K. Sato e B. Klotz e T. Taketsugu e T. Takayanagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3969–3976.
- [37] J. N. Illmann e I. Patroescu-Klotz e P. Wiesen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 3455–3466.

- [38] L. Pauling e E. B. Jr. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry*, Dover Publications, INC, **1985**.
- [39] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry segunda ed.*, University Science Books, **2008**.
- [40] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover Publications, INC, **1989**.
- [41] M. A. Castro e S. Canuto in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, N. H. Morgon e K. Coutinho (Ed.), Editora Livraria da Física, **2007**, chapter 1, pp. 1–28.
- [42] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry segunda ed.*, Wiley, **2007**.
- [43] A. D. McLean e G. S. Chandler, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72* (10), 5639–5648.
- [44] J. Zheng e X. Xu e D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2011**, *128*, 295–305.
- [45] F. Weigend e R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [46] E. F. Laschuk e P. R. Livotto in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, N. H. Morgon e K. Coutinho (Ed.), Editora Livraria da Física, **2007**, chapter 9, pp. 321–353.
- [47] T. Helgaker e W. Klopper e H. Koch e J. Noga, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106* (23), 9639–9646.
- [48] F. Coester, *Nuclear Physics* **1958**, *7*, 421–424.
- [49] H. Kümmel e K. H. Lührmann e J. G. Zabolitzky, *Physics Reports* **1978**, *36* (1), 1–63.
- [50] J. Čížek, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45* (11), 4256–4266.
- [51] J. Čížek, *Advances in Chemical Physics*, 35–89.

- [52] M. A. Castro e S. Canuto in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, N. H. Morgon e K. Coutinho (Ed.), Editora Livraria da Física, **2007**, chapter 4, pp. 113–144.
- [53] H. A. Duarte e W. R. Rocha in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, N. H. Morgon e K. Coutinho (Ed.), Editora Livraria da Física, **2007**, chapter 9, pp. 321–353.
- [54] N. H. Morgon e R. Custodio, *Química Nova* **1995**, *18* (1), 44–55.
- [55] Y. Zhao e N. E. Schultz e D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, *2* (2), 364–382.
- [56] Y. Zhao e D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120* (1), 215–241.
- [57] Y. Zhao e D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (33), 6908–6918.
- [58] Y. Zhao e B. J. Lynch e D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (14), 2715–2719.
- [59] D. A. McQuarrie e J. D. Simon, *Physical Chemistry a Molecular Approach*, University Science Books, **1997**.
- [60] N. E. Henriksen e F. Y. Hansen, *Theories of Molecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, **2008**.
- [61] D. G. Truhlar e B. C. Garrett, *Annual Review of Physical Chemistry* **1984**, *35* (1), 159–189.
- [62] A. Fernandez-Ramos e B. A. Ellingson e B. C. Garrett e D. G. Truhlar, *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 23*, Wiley, **2007**.
- [63] J. L. Bao e D. G. Truhlar, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 7548–7596.
- [64] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Halliday Lithograph Corporation, **1973**.

- [65] H. Eyring, *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3* (2), 107–115.
- [66] M. G. Evans e M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875–894.
- [67] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 29–41.
- [68] R. A. Marcus e M. E. Coltrin, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *67* (6), 2609–2613.
- [69] J. Zheng e D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9* (3), 1356–1367.
- [70] B. J. Lynch e Y. Zhao e D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107* (9), 1384–1388.
- [71] D. Ferro-Costas e A. Fernández-Ramos, *Frontiers in Chemistry* **2020**, *8*.
- [72] D. Ferro-Costas e I. Mosquera-Lois e A. Fernández-Ramos, *Journal of Cheminformatics* **2021**, *13*.
- [73] Jr. e J. E. Peralta e F. Ogliaro e M. Bearpark e J. J. Heyd e E. Brothers e K. N. Kudin e V. N. Staroverov e R. Kobayashi e J. Normand e K. Raghavachari e A. Rendell e J. C. Burant e S. S. Iyengar e J. Tomasi e M. Cossi e N. Rega e J. M. Millam e M. Klene e J. E. Knox e J. B. Cross e V. Bakken e C. Adamo e J. Jaramillo e R. Gomperts e R. E. Stratmann e O. Yazyev e A. J. Austin e R. Cammi e C. Pomelli e J. W. Ochterski e R. L. Martin e K. Morokuma e V. G. Zakrzewski e G. A. Voth e P. Salvador e J. J. Dannenberg e S. Dapprich e A. D. Daniels e Ö. Farkas e J. B. Foresman e J. V. Ortiz e J. Cioslowski e D. J. Fox M. J. Frisch e G. W. Trucks e H. B. Schlegel e G. E. Scuseria e M. A. Robb e J. R. Cheeseman e G. Scalmani e V. Barone e B. Mennucci e G. A. Petersson e H. Nakatsuji e M. Caricato e X. Li e H. P. Hratchian e A. F. Izmaylov e J. Bloino e G. Zheng e J. L. Sonnenberg e M. Hada e M. Ehara e K. Toyota e R. Fukuda e J. Hasegawa e M. Ishida e T. Nakajima e Y. Honda e O. Kitao e H. Nakai e T. Vreven e J. A. Montgomery, *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.

- [74] H.-J. Werner e P. J. Knowles e G. Knizia e F. R. Manby e M. Schütz e P. Celani e W. Györffy e D. Kats e T. Korona e R. Lindh e A. Mitrushenkov e G. Rauhut e K. R. Shamasundar e T. B. Adler e R. D. Amos e S. J. Bennie e A. Bernhardsson e A. Berning e D. L. Cooper e M. J. O. Deegan e A. J. Dobbyn e F. Eckert e E. Goll e C. Hampel e A. Hesselmann e G. Hetzer e T. Hrenar e G. Jansen e C. Köppl e S. J. R. Lee e Y. Liu e A. W. Lloyd e Q. Ma e R. A. Mata e A. J. May e S. J. McNicholas e W. Meyer e T. F. Miller III e M. E. Mura e A. Nicklass e D. P. O’Neill e P. Palmieri e D. Peng e K. Pflüger e R. Pitzer e M. Reiher e T. Shiozaki e H. Stoll e A. J. Stone e R. Tarroni e T. Thorsteinsson e M. Wang e M. Welborn, *MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs*.
- [75] M. Page e J. W. McIver, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *88* (2), 922–935.
- [76] I. M. Alecu e J. Zheng e Y. Zhao e D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6* (9), 2872–2887.
- [77] D. Ferro-Costas e D. G. Truhlar e A. Fernández-Ramos, *Computer Physics Communications* **2020**, *256*, 107457.
- [78] University of Minneapolis, Minnesota, MN, and Universidade de Santiago de Compostela, Spain, *Pilgrim - version 2021.5*, **2021**. <https://github.com/cathedralpkg/Pilgrim>.
- [79] J. Zheng e S. L. Mielke e J. L. Bao e R. Meana-Pañeda e K. L. Clarkson e D. G. Truhlar, *MSTor: A program for calculating partition functions, free energies, enthalpies, entropies, and heat capacities of complex molecules including torsional anharmonicity*, Universidade de Minnesota, M.N., **2017**.
- [80] J. Zheng e D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7782–7793.
- [81] E. Papajak e P. Seal e X. Xu e D. G. Truhlar, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137* (10), 104314.