



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

**Truncamento das funções de partição rovibracionais
multiestruturais e seus efeitos na estimativa de constantes
de velocidade térmica**

Joel Leitão Nascimento

Dissertação de Mestrado

Salvador, BA

Julho, 2022

Joel Leitão Nascimento

Dissertação de Mestrado

**Truncamento das funções de partição multiestruturais e
seus efeitos na estimativa de constantes de velocidade
térmica**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Salvador, BA

Julho, 2022

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

Leitão Nascimento, Joel

Truncamento das funções de partição rovibracionais
multiestruturais e seus efeitos na estimativa de
constantes de velocidade térmica / Joel Leitão
Nascimento. -- Salvador, 2022.

85 f. : il

Orientador: Tiago Vinicius Alves.

Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade
Federal da Bahia, Instituto de Química, 2022.

1. Pentanoato de Metila. 2. Constantes de
Velocidade. 3. Função de Partição Rovibracional. I.
Vinicius Alves, Tiago. II. Título.

Nascimento, J. L., **Truncamento das funções de partição multiestruturais e seus efeitos na estimativa de constantes de velocidade térmica**. 2022. 85p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, Instituto de Química, da Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em: 13 de julho de 2022

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho

Instituição: Universidade de São Paulo (USP)

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Instituição: Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Instituição: Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Para Edilsa (mãe), Raimundo (Pai) e Jussara
(noiva) das quais são integrados na minha
vida.

Amo minha raça, luto pela cor, o que quer
que eu faça é por nós, por amor!

Racionais MC's

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a meus pais, **Edilsa Maria do Nascimento Leitão e Raimundo Nonato do Nascimento Filho**, que em todo o meu processo de estudo até aqui tem me apoiado constantemente, cuidando e me resguardando sempre, com seus conselhos e orientações.

À minha família, tios, tias, primos, primas e a minha avó **Maria Salete**, que contribuíram imensamente com minha formação pessoal e profissional.

Aos colegas, **Daniel Moura, Maiara Passos, Igor Lins, Adalberto Santana, Herly Vinícius e Bruno Santana** por contribuírem com minha formação teórica, através de conversas proveitosas sobre ciência, e por acreditarem no meu desenvolvimento profissional.

Ao Renato Veríssimo, no qual conheci durante a graduação e se tornou um grande e fiel amigo, partilhando de diversos momentos, conversas científicas e pessoais, sempre dispondo a ajudar.

À minha noiva Jussara Rodrigues, onde a conheci durante meu primeiro semestre na graduação, pelo seu apoio em todos os parâmetros da minha vida, pela compreensão, amor e por sua coragem em me apoiar nessa jornada!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves, pela orientação durante esse caminho no mestrado, pelas conversas profissionais e pessoais, pelos fundamentos ensinados. Além de orientador é um amigo.

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

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

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

À FAPESB, pela bolsa concedida neste período.

À CAPES e CNPq, pela infraestrutura disponível no laboratório.

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

Resumo

Nascimento, J. L., **Truncamento das funções de partição multiestruturais e seus efeitos na estimativa de constantes de velocidade térmica**. 2022. 85p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Constantes de velocidade térmica para a reação de abstração do hidrogênio do pentanoato de metila foram calculadas utilizando a teoria do estado de transição de múltiplas estruturas com tunelamento multidimensional de pequena curvatura. As buscas conformacionais para os pontos estacionários gerados por essas reações foram realizados utilizando um algoritmo que combina buscas sistemática e estocástica em *dual-level*. No melhor nível de teoria, MPWB1K/6-31+G(d,p), 23 confôrmeros foram encontrados para o pentanoato de metila. Para os estados de transição, a quantidade de estruturas identificadas variou de 27 a 64. Uma avaliação sistemática no truncamento das funções de partição rovibracionais, bem como seus efeitos na estimativa das constantes de velocidade, foi realizada. Nossos resultados indicam que o truncamento das funções de partição em pequenas quantidades de conformações pode gerar desvios que variam de 20 a 60%, comparativamente a estimativas dos coeficientes de velocidade com a consideração de todas as estruturas de reagentes e estados de transição. Espera-se que a confiabilidade e a perspectiva dos resultados dessa dissertação de mestrado, motivem e guiem futuras investigações sobre reações envolvendo ésteres metílicos de cadeia mais longa, com menor custo computacional.

Palavras-Chaves: Pentanoato de Metila, Constantes de Velocidade, Função de Partição Rovibracional.

Abstract

Nascimento, J. L., **Multistructural rovibrational partition functions truncation and their effects on the thermal rate constants**. 2022. 85p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Thermal rate constants for the hydrogen abstraction reaction of methyl pentanoate were calculated using the multistructural canonical variational theory state theory with small curvature tunneling. The conformational searches for the stationary points generated by these reactions were performed with an algorithm that combines systematic and stochastic searches in dual-level. At the high-level theory, MPWB1K/6-31+G(d,p), 23 conformers were found for the methyl pentanoate. The transition states of R1-R5 ranged from 27 to 64 structures. A systematic evaluation of the truncation of the rovibrational partition functions and their effects on thermal rate constants was carried out. Our results indicate that the truncation of the partition functions in a small set of conformations generates deviations in the rate coefficients ranging from 20 to 60%, compared to estimates of the rate coefficients with the consideration of all the structures of reagents and transition states. It is expected that the reliability and perspective of this master's thesis will motivate and guide future investigations on reactions involving long-chain methyl esters with low computational costs.

Keywords: Methyl Pentanoate, Rate Constants, Rovibrational Partition Function

Lista de Abreviaturas

CBS *Complete Basis Set* - Conjunto de Bases Completa

CTGO *Contracted Gaussian-Type Orbitals* - Orbitais Contraídos do Tipo Gaussiano

CVT *Canonical Variational Theory* - Teoria Variacional Canônica

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

GGA *Generalized Gradient Approximation* - Aproximação do Gradiente Generalizado

GT *Generalized Transition State* - Estado de Transição Generalizado

GTO *Gaussian-Type Orbital* - Orbitais do Tipo Gaussianos

HF *Hartree-Fock*

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 *Methyl Pentanoate* - Pentanoato de metila

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

PGTO *Primitive Gaussian-Type Orbitals* - Orbitais Primitivos do Tipo Gaussiano

SCF *Self-Consistent Field* - Campo Autoconsistente

SEP Superfície de Energia Potencial

SS *Single Structure* - Única Estrutura

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

STO *Slater-Type Orbitals* - Orbitais do Tipo Slater

TS *Transition State* - Estado de Transição

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

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

Lista de Tabelas

2.1	Composição de conjunto de bases em termos de funções contraídas e primitivas.	32
4.1	Número de estruturas propostas e as obtidas para o pentanoato de metila e estado de transição.	52
4.2	Confôrmers de baixa energia, ângulos diedros (em graus) e a diferença de energia entre as estruturas mais estáveis e o j_X -ésimo confômero (em kcal/mol). Enantiômeros torcionais estão omitidos.	53
4.3	Altura das barreiras, com a inclusão da energia do ponto zero, para as reações (R1) a (R5). Valores obtidos em estudos teóricos anteriores também são listados. Todos valores estão em kcal/mol.	65
4.4	Coeficiente de transmissão, $\gamma^{\text{CVT/SCT}}$, para as reações (R1)-(R5), em função da temperatura.	68
4.5	Constantes de velocidade térmica SS-TST para (R1)-(R5), em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$	69
4.6	Constantes de velocidade térmica MS-CVT/SCT para (R1)-(R5), em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, incluindo a anarmonicidade torcional estimada usando o método MS-T(C).	69
4.7	Parâmetros do ajuste das constantes de velocidade da Tabela 4.6 pela equação (4.7).	70

Lista de Figuras

1.1	Representação do pentanoato de metila e seus respectivos estados de transição, gerados a partir das reações de abstração de hidrogênio com hidrogênio atômico.	20
3.1	Representação da definição dos ângulos diedros do pentanoato de metila e seus estados de transição.	46
3.2	Fluxograma dos processos de busca e reotimização implementados no Tor-siFlex.	47
4.1	Cinco confôrmeros de mais baixa energia para o pentanoato de metila e estados de transição, incluindo os enantiômeros torcionais.	52
4.2	Eficiência da função de partição rovibracional truncada em N_X , comparativamente a função multiestrutural incluindo todos os confôrmeros. (A) Pentanoato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.	57
4.3	Fatores multiestruturais ($F_{N_X}^{\text{MS-HO},X}$), em função da temperatura. (A) Pentanoato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.	59
4.4	Fatores multiestruturais anarmônicos, em função da temperatura. (A) Pentanoato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.	61
4.5	Fatores multiestruturais anarmônicos finais, calculados pela equação (4.3) em função da temperatura. (A) Pentanoato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.	63

4.6	Fatores reacionais, em função da temperatura. (A) R1, (B) R2, (C) R3, (D) R4 e (E) R5.	64
4.7	Caminho de energia mínima (V_{MEP}) e de energia potencial adiabática (V_a^G), em kcal/mol, em função da coordenada de reação s , obtidos no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).	67
4.8	Gráficos de Arrhenius mostrando as constante de velocidade MS-CVT/SCT, em função do truncamento em N_X . Valores teóricos e experimentais também são apresentados. (A) R1, (B) R2, (C) R3, (D) R4, (E) R5.	71
4.9	Desvio (em porcentagem) das constantes de velocidade truncadas, relativamente às obtidas incluindo-se todos os confôrmeros.	74

Sumário

1	Introdução	17
2	Fundamentação Teórica	24
2.1	Métodos de Estrutura Eletrônica	24
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	25
2.1.2	Método do campo autoconsistente (Hartree-Fock)	27
2.1.3	Bases Atômicas	30
2.1.4	Teoria do Funcional da Densidade	32
2.2	Cinética Química	36
2.2.1	Teoria do Estado de Transição	37
2.2.2	Teoria do Estado de Transição Multiestrutural	42
3	Detalhes Computacionais	45
3.1	Busca Conformacional	45
3.2	Funções de Partição Rovibracionais	48
3.3	Constante de Velocidade Térmica	48
4	Resultados e Discussão	50
4.1	Análise Conformacional	50
4.2	Truncamento da Função de Partição Rovibracional	56
4.3	Fatores Multiestruturais	58
4.4	Constantes de Velocidade Térmica	65
5	Considerações Finais	76
	Referências Bibliográficas	78

Capítulo 1

Introdução

Um dos principais problemas relacionados ao meio ambiente é a poluição atmosférica causada pelo intenso uso de combustíveis fósseis. Essa fonte energética corresponde a aproximadamente 81% da matriz energética mundial, que é uma representação quantitativa de todos os recursos energéticos disponíveis. [1]. Nesse contexto, o desenvolvimento de fontes alternativas torna-se essencial para minimizar os impactos ocasionados por esses tipos de combustíveis.

O petróleo é o combustível fóssil mais consumido, uma vez que gera diferentes produtos após seu refino tais como, gasolina, gás liquefeito, óleo diesel e óleo combustível. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Liquefeito e Biocombustíveis (ANP), no Brasil a gasolina tipo A e o óleo diesel correspondem a 68,3% do total dos derivados produzidos a partir do petróleo [2]. Mais especificamente, a gasolina tipo A é base para a do tipo C, que é comumente encontrada nos postos de gasolina e utilizada na maioria dos veículos.

A queima desses tipos de derivados geram particulados e gases que, além de tóxicos, intensificam o efeito estufa. Dados apontam que a poluição atmosférica, ocasionada por esses gases é um dos fatores que mais contribui com o aumento das hospitalizações e mortes de crianças por morbidades cardiorrespiratórias, e de adultos por acidente vascular cerebral [3,4]. Atualmente, cerca de 7 milhões de mortes prematuras estão associadas a má qualidade do ar em todo mundo [5].

Os gases emitidos no processo de combustão desses derivados do petróleo, tais como O_2 , CO_2 , H_2O e N_2 , são considerados inofensivos a saúde. Por outro lado, as espécies NO_x ,

CO, SO_x, prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, são geralmente regulamentados. No Brasil, as quantidades permitidas são elevadas comparativamente a países europeus [6, 7].

Em 1997, foi elaborado e assinado o protocolo de Kyoto, que propôs metas a diversos países, com o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Uma das principais alternativas para diminuição dos níveis de poluição ambiental, mantendo o atendimento a atual demanda energética, é o desenvolvimento de combustíveis renováveis, também chamados de biocombustíveis, uma vez que emitem 50% menos material particulado, além de serem biodegradáveis [8]. O etanol é um de bioálcool amplamente utilizado e pode ser obtido a partir da cana-de-açúcar, milho, beterraba, mandioca ou batata. Apesar de ser uma fonte considerada limpa, sua produção em excesso pode ocasionar problemas ambientais como esgotamento do solo e erosão [9, 10].

O biodiesel, por sua vez, é um biocombustível versátil, por possuir propriedades físicas próximas a do diesel convencional, sem que seja necessário alterações nos motores, como no caso do etanol. Além disso, o biodiesel pode ser misturado ao diesel convencional, como previsto pela legislação do Brasil e de outros países [11, 12]. Facilmente obtido a partir da esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de óleos e gorduras (triacilglicerídeos), é formado por monoésteres alquílicos de ácidos graxos (ésteres graxos) [13]. Esses ésteres graxos, possuem cadeias muito longas, variando entre 15 a 22 carbonos. Essas características fazem com que o biodiesel tenha um mecanismo de combustão complexo, composto por milhares de reações elementares, envolvendo um grande número de espécies químicas.

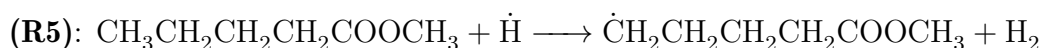
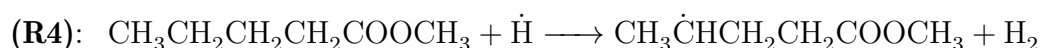
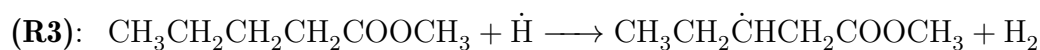
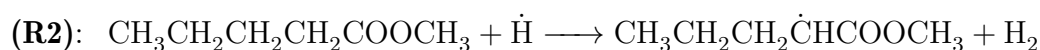
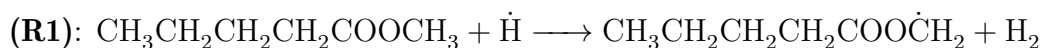
A complexidade envolvida nesses processos de combustão, torna árdua a compreensão das suas propriedades. Desse modo, a determinação da cinética e da dinâmica química de reações envolvendo esses compostos são estimadas, numa primeira aproximação, pelos parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ésteres com cadeia carbônica menores, como o formiato de metila, acetato de metila e o butanoato de metila. Em um estudo experimental, Dooley e colaboradores [14] investigaram o mecanismo de combustão para o formiato de metila (C₂H₄O₂), fornecendo dados de ignição e tempo de residência, definido como o tempo necessário para que os gases passem pela câmara de combustão. Seus resultados

indicaram que, aproximadamente 56% desse éster metílico é consumido pela abstração do hidrogênio pelo radical $\dot{\text{H}}$ e 24,2% pelo radical $\dot{\text{O}}\text{H}$. Recentemente, nosso grupo de pesquisa investigou as reações envolvendo o formiato de metila e os radicais $\dot{\text{H}}$ e $\dot{\text{O}}\text{H}$, utilizando abordagens cinéticas de múltiplos caminhos [15, 16].

Apesar das reações com ésteres menores tenham servido de protótipo [17, 18], recomenda-se a utilização de ésteres com cadeias maiores que a do butanoato de metila, para uma compreensão mais acurada do mecanismo de combustão do biodiesel. Dayma e colaboradores [19], construíram e validaram um mecanismo de combustão e oxidação do hexanoato de metila, numa faixa de temperaturas de 500 a 1000 K. Outros estudos experimentais e de modelagem foram realizados com ésteres metílicos de cadeias carbônicas maiores, como o octanoato de metila ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$) [20, 21] e o decanoato de metila ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$) [22].

O pentanoato de metila (*Methyl Pentanoate* - MP), um éster de cadeia intermediária, é comumente utilizado em estudos experimentais e teóricos como base para a compreensão da oxidação do biodiesel. Além disso, o MP vem sendo estudado como possível biocombustível de segunda geração, ou seja, proveniente de biomassa lignocelulósica, com grande potencial em motores a combustão, podendo ser usado como aditivo de combustíveis ou alternativa para gasolina [23, 24].

As reações de abstração de hidrogênio do pentanoato de metila pelo hidrogênio atômico, são de grande importância para o processo de combustão, pois também controlam o consumo inicial, como descrito anteriormente. Em particular, essas reações podem ocorrer por cinco canais distintos, ou seja:



Essas reações possuem ao todo oito estados de transição (*Transition State* - TS), conforme representado na Figura 1.1. A quantidade divergente entre reações e TSs, deve-se

ao fato das abstrações nos carbonos metilênicos, (R2), (R3) e (R4), gerarem enantiômeros que não são alcançados por rotações internas, como ocorre em (R1) e (R5). Dessa forma, há necessidade de considerar o ataque do radical em ambos os lados do pentanoato de metila, resultando na formação de dois estados de transição distinguíveis para cada um desses canais.

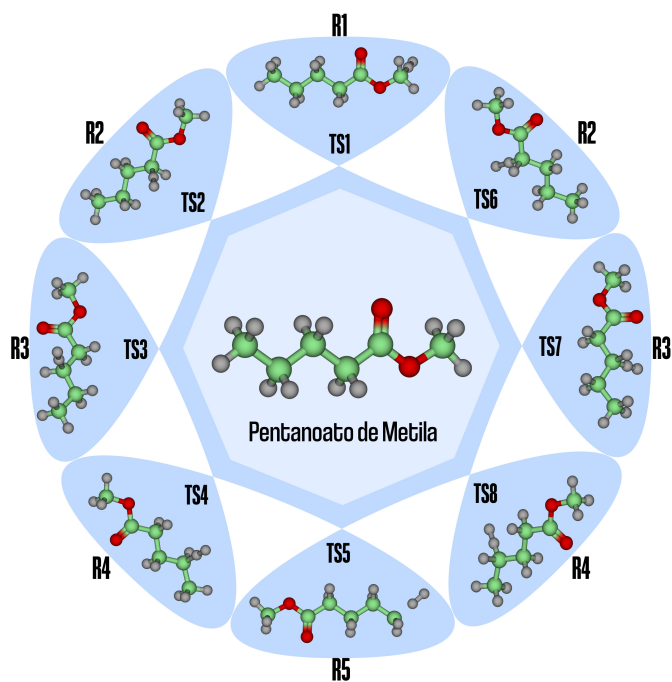


Figura 1.1: Representação do pentanoato de metila e seus respectivos estados de transição, gerados a partir das reações de abstração de hidrogênio com hidrogênio atômico.

Dievárt e colaboradores [25] propuseram, pela primeira vez na literatura, um mecanismo reduzido da combustão do pentanoato de metila e outros ésteres metílicos, analisando e comparando a extinção de chama de difusão e a reatividade relativa entre eles. Em um estudo recente, Gerasimov e colaboradores [26], propuseram um mecanismo reduzido, constituído por 330 reações químicas envolvendo 92 espécies. Neste estudo, grande parte dos dados cinéticos para reações elementares foram estimadas com base em reações similares.

Chi *et al.* [27] determinaram teoricamente as constantes de velocidade térmica para a abstração de hidrogênio do pentanoato de metila pelo hidrogênio atômico, empregando a teoria do estado de transição (*Transition State Theory* - TST), incluindo contribuições de tunelamento quântico pelo método de Eckart. Para descrição dos pontos esta-

cionários gerados pelas reações propostas, os autores utilizaram o nível de teoria M06-2X/6-311++G(d,p). Um refinamento energético foi realizado empregando a aproximação QCISD(T)/CBS. A anarmonicidade associada as rotações internas foi corrigida com modelos unidimensionais. As constantes de velocidade desse trabalho subestimam as descritas por Dievárt e Gerasimov.

Em um estudo semelhante, Wang e Zhang [28] determinaram as constantes de velocidade para o mesmo conjunto de reações, também utilizando a TST. Nesse trabalho, os autores caracterizaram os pontos estacionários utilizando o nível de teoria B3LYP/6-311G(2d,d,p), seguido de cálculos *single point* com o modelo CBS-QB3. Numa ampla faixa de temperaturas, suas constantes de velocidade também subestimam as obtidas experimentalmente, e superestimam, com exceção para (R3), a descrita por Chi *et al.* [27].

Meng *et al.* [29] obtiveram os parâmetros cinéticos, para as abstrações do átomo de hidrogênio do pentanoato de metila, utilizando a TST. Nesse estudo, os autores realizaram uma comparação entre os resultados obtidos pela TST com o método das correlações de Bell-Evans-Polanyi (BEP) [30,31]. As barreiras energéticas, foram determinadas através dos cálculos *single point* no nível de teoria QCISD(T)/CBS, utilizando estruturas otimizadas com B3LYP/6-311++G(d,p). As constantes de velocidade obtidas superestimaram, em uma ampla faixa de temperaturas, as descritas nos trabalhos mencionados anteriormente.

Apesar do pentanoato de metila ser uma molécula pequena, comparativamente as que compõem o biodiesel, a descrição cinética de suas reações é um desafio dada a grande flexibilidade conformacional dos pontos estacionários envolvidos. Nestes casos, as reações apresentam múltiplos confôrmeros de reagentes e estados de transição, que podem ser alcançados pelas torções sobre suas ligações simples. Múltiplas conformações de estado de transição abrem a possibilidade para múltiplos caminhos, aumentando o fluxo da reação. Outros efeitos, como a anarmonicidade associada aos modos vibracionais de torção, apontado por Meng *et al.* [29] como de difícil descrição para as reações de envolvendo o pentanoato de metila, tornam a determinação dos parâmetros cinéticos um trabalho árduo e minucioso.

Atualmente, diferentes métodos foram desenvolvidos para incluir a anarmonicidade torcional de forma mais acurada. Os modelos, bidimensional estendido (*Extended Two-dimensional Torsion Method* (E2DT)) [32] e o multiestrutural acoplado (*Multistructural Torsional Anharmonicity Method* - (MS-T(C))) [33], são os mais empregados para essa correção. Quando se trata de moléculas com três ou mais torções, MS-T(C) é tida como a melhor opção para calcular a função partição rovibracional multiestrutural, tendo em vista que a aproximação E2DT restringe-se ao tratamento de somente duas torções acopladas.

Com o objetivo de levar em consideração as múltiplas conformações de reagentes e estados de transição, gerados pelas reações (R1) a (R5), Shang e colaboradores [34] realizaram uma busca sistemática utilizando o nível M06-2X/cc-pVTZ. Neste estudo a anarmonicidade torcional foi corrigida através das funções de partição rovibracionais, calculadas com o modelo MS-T(C). No aspecto da cinética química, as constantes de velocidade foram calculadas utilizando a teoria do estado de transição convencional com as contribuições de tunelamento unidimensional de Eckart. É importante ressaltar que, muito embora os autores tenham considerado as contribuições multiestruturais, a estimativa dos efeitos de recruzamento, e quântico de tunelamento empregando modelos multidimensionais, podem alterar significamente as estimativas de $k(T)$. As constantes obtidas pelos autores subestimam as constantes experimentais e teóricas supracitadas, para todos os canais reacionais.

Dentro deste contexto, além de fornecer parâmetros cinéticos mais acurados, esta dissertação de mestrado tem como principal objetivo, avaliar sistematicamente, os efeitos do truncamento nas funções de partição multiestruturais rovibracionais de reagentes e estados de transição, e seus impactos na determinação das constantes de velocidade para as reações (R1) a (R5). Mais especificamente, realizamos uma análise conformacional, avaliando a contribuição de cada estrutura para a função de partição multiestrutural, incluindo a anarmonicidade torcional, através do método MS-T(C). As constantes de velocidade foram obtidas utilizando a teoria do estado de transição variacional multiestrutural (MS-CVT) [35–37] incluindo as contribuições de tunelamento de pequena curvatura (*Small-Curvature Tunneling* - SCT) [38].

Por fim este trabalho pretende contribuir com a redução do custo computacional, especialmente para a obtenção de parâmetros cinéticos para ésteres de cadeia carbônica maiores.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão apresentados, de forma resumida, os conceitos fundamentais das abordagens teóricas utilizadas nesta dissertação de mestrado. Numa primeira parte, trataremos dos métodos de estrutura eletrônica, utilizados para a descrição dos pontos estacionários gerados pelas reações propostas. A seguir, aspectos das teorias cinéticas, fundamentais para descrição das constantes de velocidade. Para essa discussão utilizaremos como referência textos padrão da área da química computacional [39–45].

2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

Descrever e entender sistemas atômicos e moleculares é um dos principais objetivos da química quântica, da física atômica e molecular e de subáreas da física da matéria condensada. Seu surgimento possibilitou o entendimento de fenômenos não explicados pela física clássica. Para compreensão desses sistemas, é necessário fazer uso da equação de Schrödinger. Neste sentido a descrição de um estado estacionário, pode ser feita a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, dada por:

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

em que Ψ é a função de onda do estado estacionário, \hat{H} é o operador Hamiltoniano e E a energia do sistema. A equação (2.1) não apresenta solução exata para sistemas químicos com mais de um elétron. Dessa forma, a descrição de sistemas mais complexos é feita por

métodos aproximados, que serão discutidos ao longo deste capítulo.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para uma molécula poliatômica com N elétrons e M núcleos, a equação de Schrödinger é dada por:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.2)$$

em que $r = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$ se refere as coordenadas eletrônicas e $R = (R_1, R_2, R_3, \dots, R_n)$ as coordenadas nucleares. A expressão para o hamiltoniano escrita no sistema de unidades atômicas, em que os efeitos relativísticos são desconsiderados, é escrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

em que Z_X corresponde ao número atômico do núcleo X , M_A massa do núcleo A , r_{iA} a distância entre o i -ésimo elétron e o núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , e R_{AB} a distância entre os núcleos A e B .

De maneira simplificada o hamiltoniano da equação (2.3) pode ser representado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.4)$$

em que \hat{T}_e corresponde ao operador de energia cinética dos elétrons, \hat{T}_N o operador de energia cinética nuclear, \hat{V}_{Ne} é operador de energia potencial referente a atração núcleos-elétrons, \hat{V}_{ee} é operador de energia potencial referente a repulsão entre os elétrons, e \hat{V}_{NN} é o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

A aproximação de Born-Oppenheimer é formulada a partir da consideração da diferença de massa entre os núcleos e elétrons. Dessa forma os núcleos não acompanham as mudanças nas trajetórias dos elétrons, e podem ser considerados como fixos, permitindo a separação dos movimentos nuclear e eletrônico. Desse modo, podemos determinar a energia eletrônica resultante, em diferentes arranjos nucleares, gerando uma superfície de energia potencial (SEP).

A primeira aproximação consiste em efetuar uma separação de variáveis e considerar a função de onda total como um produto das funções de onda nuclear e eletrônica, ou seja,

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r; R) \cdot \Psi_N(R) \quad (2.5)$$

em que $\Psi_e(r; R)$ é a função de quadrado integrável que descreve o movimento dos elétrons dependendo parametricamente das coordenadas dos núcleos e $\Psi_N(R)$ é a função que descreve os movimentos nucleares.

Substituindo a equação 2.5 em 2.2 e reescrevendo o operador \hat{H} como na equação 2.4, temos

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\Psi_e(r; R) \cdot \Psi_N(R) = E\Psi_e(r; R) \cdot \Psi_N(R) \quad (2.6)$$

A segunda aproximação, conhecida como aproximação adiabática, consiste em desprezar a cinética nuclear nos cálculos eletrônicos, devido a grande diferença de massa entre elétrons e núcleos, descrito anteriormente.

Reorganizando a equação 2.6

$$\Psi_N \hat{T}_e \Psi_e + \Psi_e \hat{T}_N \Psi_N + (\hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\Psi_e \cdot \Psi_N = E\Psi_e \cdot \Psi_N \quad (2.7)$$

e continuando a separação de variáveis, dividindo a equação 2.7 por $\Psi_e \cdot \Psi_N$

$$\frac{1}{\Psi_e} \hat{T}_e \Psi_e + (\hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}) = E - \frac{1}{\Psi_N} \hat{T}_N \Psi_N = E_e(R) \quad (2.8)$$

obtemos as equações separadas para elétrons (equação (2.9)) e núcleos (equação (2.10))

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\Psi_e(r; R) = \hat{H}_e \Psi_e(r; R) = E_e(R)\Psi_e(r; R) \quad (2.9)$$

$$[\hat{T}_N + E_e(R)]\Psi_N(R) = E\Psi_N(R) \quad (2.10)$$

A resolução da parte eletrônica, dada pela equação (2.9), nos fornece o valor da energia eletrônica para diversos valores fixos de R . A energia eletrônica $E_e(R)$ é o potencial no qual os núcleos estão submetidos. Portanto, o objetivo é buscar soluções para a resolução

dessa equação eletrônica, que pode ser feito por métodos aproximados que serão descritos ao longo do capítulo. Dessa forma, com base nos resultados obtidos, podemos construir a SEP para cada estado eletrônico com $E_e(R)$ em função de R . A solução da equação (2.10) fornece-nos informações sobre os movimentos rotacionais e vibracionais de um sistema molecular.

2.1.2 Método do campo autoconsistente (Hartree-Fock)

Em sistemas fermiônicos, a função de onda polieletrônica deve ser antissimétrica com relação a troca das coordenadas de dois elétrons. Dessa forma, a primeira aproximação do método de Hartree-Fock é considerar a função de onda como sendo um determinante de Slater, que impõe a função de onda ser um produto antissimétrico dos *spin-orbitais*;

$$\Psi \sim \Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

em que o fator $1/\sqrt{N!}$ é a constante de normalização para a função, e os χ são os *spin-orbitais* moleculares, ortonormais, de um único elétron, descritos como:

$$\chi(x, y, z, w) = \begin{cases} \varphi(x, y, z)\alpha(w) \\ \text{ou} \\ \varphi(x, y, z)\beta(w) \end{cases} \quad (2.12)$$

em que $\alpha(w)$ e $\beta(w)$, funções de onda de spin, correspondem ao valor $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente, para a projeção desse momento angular em um eixo no espaço, e φ são funções dependentes das coordenadas espaciais.

O método de Hartree-Fock (HF), ou do Campo Autoconsistente (*Self-Consistent Field* - SCF), é uma aproximação de estrutura eletrônica que serve como ponto de partida para outros modelos. Mais especificamente, utiliza conceitos tanto da aproximação de Born-Oppenheimer como do determinante de Slater, e seu principal objetivo é determinar o

melhor conjunto de *spin-orbitais* para descrever o sistema de interesse. Assim, podemos dizer que a função de onda mais próxima da solução exata é aquela que conduzirá a um mínimo o valor médio do hamiltoniano, que é um funcional dos *spin-orbitais* moleculares. A energia eletrônica, para um estado descrito por um determinante de Slater, é dada por:

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.13)$$

em que \hat{h} é o operador hamiltoniano de um elétron,

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.14)$$

e $\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle$ e $\langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle$ são as integrais de Coulomb e de Troca, respectivamente, descritas pelas equações (2.15) e (2.16).

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \left\langle \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) \right\rangle \quad (2.15)$$

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

O processo de minimização da energia, variando os orbitais e mantendo o vínculo da ortonormalidade dos *spin-orbitais*, pode ser resolvido utilizando a técnica de multiplicadores indeterminados de Lagrange, que resulta na equação de Hartree-Fock, definida por:

$$\hat{F}(x_i) \chi_a(x_i) = \epsilon_a \chi_a(x_i) \quad (2.17)$$

em que ϵ_a é a energia do *spin-orbitais* $\chi_a(x_i)$, e $\hat{F}(x_i)$ o operador de Fock de um elétron, definido como:

$$\hat{F}(x_i) = h(x_i) + \sum_b^n [J_b(x_i) - K_b(x_i)] \quad (2.18)$$

em que J_b e K_b são os operadores de Coulomb e Troca, respectivamente, definidos por:

$$J_b(x_i) \chi_a(x_1) = \left\langle \chi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(x_2) \right\rangle \chi_a(x_1) \quad (2.19)$$

$$K_b(x_i)\chi_a(x_1) = \left\langle \chi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(x_2) \right\rangle \chi_b(x_1) \quad (2.20)$$

As equações de Hartree-Fock é descrita como uma função de pseudoautovalores, pois o operador de Fock depende das soluções da equação. Além disso, existe uma equação para cada orbital que depende de outros orbitais embutidos no operador Fock. Portanto, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, através de aproximações sucessivas (solução iterativa), sendo que no final do processo iterativo, os χ 's encontrados pela equação de Hartree-Fock devem ser os mesmos χ 's que se obteve através do operador de Fock, por isso diz-se que o método HF é autoconsistente.

A equação HF pode ser numericamente resolvida para sistemas com poucos elétrons, porém esse tipo de solução se torna inviável para sistemas com muitos elétrons [41]. Uma alternativa a esse problema, é expandir a parte espacial dos *spin-orbitais* moleculares em termos de um conjunto de funções base conhecidas, escritas por:

$$\varphi_a(r) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu a} g_{\mu}(r) \quad (2.21)$$

em que K é o número de funções do conjunto e $C_{\mu a}$ são coeficientes a se determinar.

A substituição da equação (2.21) nas várias etapas de obtenção das equações de Hartree-Fock levam a formulação matricial da equação, conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothan-Hall [46], dada pela expressão:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.22)$$

em que \mathbf{F} é a matriz de Fock, \mathbf{S} é a matriz de superposição, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes $C_{\mu a}$ e ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais.

Uma das limitações do método HF se deve a suposição que a função de onda do sistema é descrita por um único determinante de Slater. Cada elétron está sujeito ao potencial autoconsistente, que representa a interação média desse elétron com outros elétrons. O preço dessa simplificação na resolução da equação HF faz com que o método não descreva as interações instantâneas entre todos os elétrons. Dessa forma, existe uma diferença

entre a solução exata da equação de Schrödinger não relativística e a resolução exata de Hartree-Fock-Roothan-Hall, denominada de energia de correlação (E_{corr}), descrita por:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.23)$$

2.1.3 Bases Atômicas

Como apresentado anteriormente, um conjunto de bases é usado para expandir o conjunto de orbitais moleculares. Quanto mais completo for o conjunto das funções de base, mais próximo será de obter uma solução exata para a equação de Hartree-Fock-Roothan-Hall. Em cálculos de estrutura eletrônica as funções de Slater (*Slater-Type Orbitals* - STO) e as funções gaussianas (*Gaussian-Type Orbital* - GTO) são comumente utilizadas.

As funções de Slater são definidas por:

$$\chi_{\zeta nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.24)$$

em que N é uma constante de normalização e $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos.

As funções gaussianas, escritas em termos de coordenadas polares e coordenadas cartesianas, são dadas por:

$$\chi_{\zeta, n, l, m}^{\text{GTO}}(r, \theta, \phi) = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2} \quad (2.25)$$

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (2.26)$$

O termo exponencial dependente de r^2 nas equações (2.25) e (2.26) fazem com que as GTOs decaiam mais rapidamente do que as STOs. Essa deficiência das funções gaussianas são compensadas, ao agruparem mais GTOs para representar as STOs. Apesar do aumento do número de integrais de dois elétrons a serem calculadas, as funções gaussianas são mais fáceis de serem usadas, e suas integrais mais rápidas de serem obtidas, comparativamente as funções de Slater.

Ao escolher um tipo de função, deve-se também escolher a quantidade de funções

a serem utilizadas. O menor número de funções possíveis é considerado um conjunto mínimo, em que se considera uma única função para cada tipo de orbital atômico. Para o hidrogênio, por exemplo, esta base contém apenas uma função do tipo s , para o nitrogênio, teríamos duas funções do tipo s e uma do tipo p , com três componentes (p_x , p_y e p_z). Uma melhoria dos conjuntos de base é a multiplicação de todas as funções, produzindo novas bases do tipo n -zeta ($n = D, T, Q, 5, 6, \dots$).

O número de parâmetros otimizados em um cálculo utilizando funções do tipo gaussianas, pode ser reduzido agrupando subconjuntos referentes a diferentes regiões espaciais. Desse modo, combina-se o conjunto completo de funções, conhecidas como funções gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals* - PGTO), dentro de um conjunto menor através de uma combinação linear, para gerar funções gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-Type Orbitals* - CTGO), descritas por:

$$\chi(CGTO) = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i(PGTO). \quad (2.27)$$

O grau de contração de uma base é determinada pelo número de PGTO combinadas na CTGO. A representação de funções primitivas e contraídas é dada por:

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

em que a representação da base entre parênteses indicam o número de bases primitivas que foram contraídas para a combinação linear representadas pelas funções nos colchetes. Nessa notação os átomos pesados são representados antes da barra e o hidrogênio após a barra.

John Pople [47–49] desenvolveu os conjuntos conhecidos como base de valência desdobrada (*split valence*), que são amplamente utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas com muitos elétrons. Um exemplo desse tipo de base é a de valência dividida 3-21G, em que três funções primitivas descrevem os orbitais do caroço enquanto os orbitais externos e internos de valência consistem de uma e duas PGTOs, respectivamente. A base do carbono no conjunto 3-21G é $(6s3p) \rightarrow [3s2p]$.

John Pople também propôs outros conjuntos de base, como 6-31G e 6-311G de valência

dupla e tripla, respectivamente. A esses conjuntos de bases, podem ser adicionados funções difusas e de polarização. As funções difusas são representada por um sinal + ou ++ vindo antes do G, enquanto as funções de polarização são indicadas por * ou ** escritas após o G. Um único sinal * ou + indicam a adição de uma função difusa ou polarizada em todos os átomos diferentes do hidrogênio, enquanto ** ou ++ indicam que essas funções são incluídas em todos os átomos. Desse modo, uma base 6-31+G(d,p) ou 6-31+G**, incluirá 6 PGTOs para o caroço, 3 PGTOs para parte interna da valência, uma para parte externa, funções de polarização do tipo *d* e *p* e funções difusas do tipo *sp*. A Tabela 2.1 lista alguns exemplos da composição do conjunto de bases de Pople mostrando suas primitivas e contraídas, para o átomo de hidrogênio e elementos do primeiro e segundo período.

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

Base	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,2dp)	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2s1f ^a	13s9p ^a

^a conjunto de base de McLean-Chandler

2.1.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) é um método importante para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, sendo bastante utilizado para a obtenção de propriedades de sistemas com um grande número de átomos ($N \geq 20$ átomos), tendo um custo computacional relativamente menor, comparativamente aos métodos correlacionados tradicionais como teoria da perturbação e *coupled cluster*. Além disso, o constante desenvolvimento de funcionais, tem possibilitado a obtenção de resultados mais precisos.

A DFT está embasada em dois teoremas propostos Honberg e Kohn [50], em seus estudos sobre gases de elétrons não homogêneos:

1. *O potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$;*
2. *Havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de modo $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja*

$$E[\tilde{\rho}(r)] = F[\tilde{\rho}] + \int v(r)\tilde{\rho}(r)dr \geq E[\rho(r)] = E_0. \quad (2.28)$$

O termo $F[\rho]$ é o funcional universal em função de ρ , definido como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.29)$$

em que $T_s[\rho]$ é o termo da energia cinética do sistema de elétrons que não interagem e possui mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons interagente, $J[\rho]$ é o termo que descreve a energia de repulsão clássica elétron-elétron e $E_{xc}[\rho]$, energia *exchange*, inclui os termos de troca, correlação e também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons que interagem. A prova desses dois teoremas, pode ser encontrado na referência [39].

Kohn e Sham [51] foram os idealizadores da teoria do funcional da densidade na química, seu formalismo básico consiste em definir uma nova expressão para energia, explicitando a repulsão elétron-elétron e definindo um novo funcional universal $G[\rho]$:

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.30)$$

com

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.31)$$

De acordo com Kohn e Sham, é possível utilizar um sistema de referência de elétrons que não interagem com um hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo ($v_{ef}(r)$), descrito por:

$$H^{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ef}(r) \quad (2.32)$$

Para obter uma função de onda (Ψ^{KS}) para o estado fundamental desse sistema de elétrons que não interagem, usa-se a mesma aproximação do método Hartree-Fock. A função de onda Ψ^{KS} também é representada por um determinante de Slater e os orbitais de Kohn-Sham (ϕ^{KS}) são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron dada por:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ef}(r)\right)\phi_i^{\text{KS}} = \epsilon_i\phi_i^{\text{KS}} \quad (2.33)$$

A conexão entre o sistema hipotético e o real pode ser estabelecida escolhendo-se um potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante (ρ_s) seja igual a densidade do estado eletrônico fundamental (ρ_0).

$$\rho_s = \rho_0 = \sum_i^N |\phi_i^{\text{KS}}(r)|^2 \quad (2.34)$$

Dessa forma a energia cinética é calculada mediante a um potencial autoconsistente, que pode ser definido por:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \phi_i^{\text{KS}} \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \phi_i^{\text{KS}} \right\rangle. \quad (2.35)$$

Minimizando a expressão da energia da equação (2.30), considerando que as funções de onda para um elétron sejam ortonormais, temos para o potencial efetivo a seguinte expressão:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_i)}{|r - r_i|} dr_i + v_{xc}(r) \quad (2.36)$$

em que

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (2.37)$$

As equações (2.33) e (2.36), e a definição de $v_{xc}(r)$, representam o esquema de Kohn-Sham autoconsistente (*Kohn Sham Self-Consistent Field* - KS-SCF).

Na teoria do funcional da densidade existem diferentes funcionais para tratar a energia de troca e correlação. Como não existe uma regra de como deve ser a forma desses funcionais, a preferência por um deles é baseada na comparação de resultados experimentais ou com métodos *ab initio*.

Na aproximação da densidade local (*Local Density Approximation* - LDA), a densidade é tratada localmente como um gás uniforme de elétrons. A energia de troca e correlação na LDA é dada por:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (2.38)$$

em que $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$.

No caso em que a densidade dos elétrons α é diferente dos β , a aproximação LDA, é substituída pela aproximação da densidade de spin local (*Local Spin-Density Approximation* - LSDA), em que o funcional E_{xc} pode ser escrito por:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \epsilon_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]\rho(r)dr \quad (2.39)$$

Existem diversas formas de trazer melhorias para a aproximação LSDA, mas algo natural a ser seguido é incluir correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional E_{xc} . A inclusão do gradiente é importante para levar em conta a não homogeneidade da densidade eletrônica efetiva. Assim, o termo de troca e correlação pode ser descrito como:

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int \epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)dr \quad (2.40)$$

Este caso específico é conhecido como aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA). Uma forma de melhorar ainda mais a aproximação GGA é expandir os gradientes generalizados em termos de segunda ordem, levando em conta a inserção de uma densidade da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem. Esses tipos de funcionais de expansão ao GGA ficaram conhecidos como meta-GGA. Outras formas de melhorar os funcionais de troca e correlação é inserir o termo de troca do HF no funcional (2.40) ou meta-GGA. Esses funcionais são chamados de híbridos, como por exemplo o funcional MPWB1K [52], utilizado para os cálculos de estrutura eletrônica deste estudo.

2.2 Cinética Química

A cinética química é um ramo da química baseada na lei da ação das massas criada por Cato M. Guldberg (1836–1902) e Peter Waage (1833–1900), com o objetivo de estudar a velocidade das reações químicas, analisando os fatores que a influenciam [53]. Diversas áreas da ciência tais como a biologia, física e engenharia, também utilizam os conceitos de cinética química para a compreensão das mudanças de propriedades ao longo do tempo.

A velocidade de uma reação para ser descrita, depende da equação química. Considerando uma reação genérica



a velocidade da reação é definida por:

$$v_r(t) = -\frac{1}{a}v_A = -\frac{1}{b}v_B = \frac{1}{c}v_C = \frac{1}{d}v_D \quad (2.42)$$

em que

$$v_x(t) = \frac{d[x]}{dt} \quad (2.43)$$

A relação entre $v_r(t)$ e a concentração das espécies químicas envolvidas na reação é denominada Lei de Velocidade [53]. Essa lei para uma reação geral é dada por:

$$v_r(t) = k[A]^m[B]^n \dots \quad (2.44)$$

em que k é a constante de velocidade, m e n a ordem de cada espécie e são obtidas experimentalmente, e $x = m + n + \dots$ é a ordem global da reação. Para reações elementares, ou seja, que ocorrem em uma única etapa, os expoentes que devem ser elevado as concentrações, são os coeficientes estequiométrico de cada espécie.

Svante August Arrhenius, observou que constante de velocidade (k) apresenta uma dependência com a temperatura, e a partir disso, desenvolveu um modelo que ficou conhecido como Equação de Arrhenius [54], descrita por:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.45)$$

em que R é a constante universal dos gases dada em J/mol K, E_a é a energia de ativação e A é o fator pré-exponencial, que inclui a frequência de colisões e suas orientações.

As teorias de reações químicas são de fundamental importância para a descrição de constantes de velocidade $k(T)$. Dessa forma, nesta seção, serão abordados fundamentos básicos da teoria do estado de transição convencional e suas variações, utilizadas para a descrição cinética deste trabalho. O formalismo adotado neste tópico seguirá os apresentados por textos de referência da área [55–59].

2.2.1 Teoria do Estado de Transição

A teoria do estado de transição (*Transition State Theory* - TST) foi proposta originalmente por Eyring, e por Evans e Polanyi [60, 61], com o objetivo de prever teoricamente as constantes de velocidade térmica, sendo considerada, até os dias de hoje, um das mais bem sucedidas para este fim.

A dependência da constante de velocidade com a temperatura pode ser descrita fenomenologicamente em termos da equação de Arrhenius, sendo a energia de ativação o principal parâmetro. Assim como na equação de Arrhenius, a teoria do estado de transição também centra a atenção no processo de ativação. Na descrição a seguir, o estado de transição divide o espaço de fase sobre uma SEP, conhecida como superfície divisora, em duas regiões, a região das espécies reagentes e a região dos produtos formados.

Para obter uma expressão para a TST convencional, uma série de aproximações são necessárias:

1. *A aproximação de Born-Oppenheimer é válida;*
2. *A distribuição de energia das moléculas reagentes está de acordo com a distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann;*
3. *Os sistemas moleculares reagentes que cruzam o estado de transição em direção dos produtos, não retornam no sentido dos reagentes, assim como os que vão em*

direção dos reagentes não retornam a produtos;

4. *Os efeitos quânticos podem ser adicionados substituindo funções de partição clássicas por funções de partição da mecânica quântica;*
5. *O “gargalo dinâmico” (estado de transição) pode ser identificado como uma coordenada no espaço da superfície que divide reagentes de produtos e que passa pelo estado de transição, ortogonal à seu modo normal de frequência imaginária, que é a coordenada de reação.*

A TST clássica ou convencional teve sua formulação com base na consideração de quase-equilíbrio, entre estado de transição e reagente. Essa determinação é verdadeira se todas as trajetórias que cruzam a superfície divisora passem pelo estado de transição apenas uma vez. Se uma trajetória reacional cruzar a superfície divisora mais de uma vez, essa contribuição será computada no valor da constante de velocidade. Essas situações são denominadas de recruzamentos, e podem ser minimizadas considerando um estado de transição alternativo, em que se considera diferentes posições e se determina a velocidade para cada uma delas. Esse procedimento é conhecido como Teoria do Estado de Transição Variacional (*Variational Transition State Theory* - VTST), em que é buscado um valor mínimo da constante em função da coordenada de reação. A seguir apresentamos, de forma resumida, uma formulação da teoria do estado de transição variacional.

O movimento de um sistema de N -átomos em uma superfície de energia potencial pode ser descrito em termos das coordenadas ponderadas por massa, dadas por:

$$q_j = \left(\frac{m_i}{\mu} \right)^{1/2} R_{i\gamma} \quad p_j = \left(\frac{\mu}{m_i} \right)^{1/2} P_{i\gamma} \quad (2.46)$$

em que $\{R_{i\gamma}\}$ são as coordenadas cartesianas em relação ao centro de massa, $\{P_{i\gamma}\}$ são momentos conjugados, μ é a massa reduzida dos reagentes, comumente definida 1 u e m_i a massa do i -ésimo átomo. Um sistema reativo de N -átomos pode ser descrito, em um determinado tempo t , por um ponto no espaço de fase $6N$ -dimensional (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . A evolução

desse sistema é dado pelo hamiltoniano

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (2.47)$$

em que $T(\mathbf{p})$ é a energia cinética e $V(\mathbf{q})$ é a energia potencial, para o qual assume-se a aproximação de Born-Oppenheimer.

A partir daqui, o formalismo segue a definição de um fluxo reativo, para as trajetórias que cruzam a superfície divisora, e a sua relação com a definição da constante de velocidade (veja mais detalhes em [56]). Nesta abordagem, utilizando relações da mecânica estatística clássica e, a definição da escolha da posição do estado de transição em uma superfície divisora (s) a partir do caminho de energia mínima (*Minimum Energy Path* - MEP), define-se uma constante de velocidade, dada por:

$$k_C^{\text{GT}}(T, s) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q_C^{\text{GT}}(T, s)}{\Phi_{rel}(T) Q_C^A(T) Q_C^B(T)} e^{-\beta V_{\text{MEP}}(s)} \quad (2.48)$$

em que $Q_C^{\text{GT}}(T, s)$ é a função de partição clássica para o estado de transição generalizado (*Generalized Transition State* - GT), $\Phi_{rel}(T)$, $Q_C^A(T)$, $Q_C^B(T)$ são as funções de partição clássica para o movimento relativo dos reagentes e para graus de liberdade dos reagente A e B , respectivamente e $V_{\text{MEP}}(s)$ é o potencial do MEP no ponto s . Esse tratamento para a TST é clássico e os efeitos quânticos são feitos de maneira *ad hoc*, substituindo as funções de partição clássicas pelas quânticas. Dessa forma, podemos reescrever a constante de velocidade da equação (2.48) como:

$$k_C^{\text{GT}}(T, s) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q^{\text{GT}}(T, s)}{\Phi_{rel}(T) Q^A(T) Q^B(T)} e^{-\beta V_{\text{MEP}}(s)} \quad (2.49)$$

A função de partição do estado de transição generalizado $Q^{\text{GT}}(T, s)$, na equação (2.49) é dado por:

$$Q^{\text{GT}}(T, s) = Q_{ele}^{\text{GT}}(T) Q_{vib}^{\text{GT}}(T, s) Q_{rot}^{\text{GT}}(T, s) \quad (2.50)$$

em que $Q_{ele}^{\text{GT}}(T)$ é a função de partição eletrônica do estado de transição generalizado, comumente aproximado pelo valor da degenerescência do estado eletrônico; $Q_{vib}^{\text{GT}}(T, s)$ é a

função de partição vibracional, que dentro da aproximação harmônica é dado por:

$$Q_{vib}^{GT}(T, s) = \prod_{m=1}^{3N-7} \frac{\exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega_m(s)}{2}\right)}{1 - \exp(\beta\hbar\omega_m(s))}. \quad (2.51)$$

em que $\omega_m(s)$ é a frequência vibracional harmônica do m -ésimo modo vibracional. A função de partição rotacional, para um sistema linear, pode ser expressa por:

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{2I(s)}{\hbar^2\beta\sigma_{rot}} \quad (2.52)$$

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 é escrita por:

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{8\pi^2}{\sigma_{rot}} \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \left[\prod_{i=1}^3 I_i(s)\right]^{1/2}. \quad (2.53)$$

As funções de partição para os reagentes $Q^X(T)$ ($X = A$ e B), são definidas como:

$$Q^X(T) = Q_{ele}^X(T)Q_{vib}^X(T)Q_{rot}^X(T) \quad (2.54)$$

em que as funções de partição dos reagentes, utilizam expressões semelhantes às anteriores. Por último $\Phi_{rel}(T)$ é a função de partição para os movimentos relativos dos reagentes, dada por:

$$\Phi_{rel}^{GT}(T) = \left(\frac{2\pi\mu_{A-B}}{\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \quad (2.55)$$

em que $\mu_{A-B} = (m_A m_B)/(m_A + m_B)$. Mais detalhes sobre a obtenção dessas funções de partição são encontrados em textos específicos da área [62–65].

A equação (2.49) requer uma definição da posição do estado de transição. A escolha mais comum é considerar a posição do ponto de sela primário (estado de transição), na superfície divisora, em $s = 0$. Neste caso, a constante de velocidade é obtida pela teoria do estado de transição convencional, ou seja:

$$k^{TST}(T) = k^{GT}(T, s = 0) \quad (2.56)$$

Para casos em que se considera apenas os conformeros mais estáveis de reagentes e estado de transição de uma reação elementar, chamaremos a equação (2.56) de SS-TST, do inglês, *single-structure* (SS). Reescrevendo a equação (2.56), considerando $Q^{\text{GT}}(T, s = 0) = Q^\ddagger(T)$, e $V_{\text{MEP}} = V^\ddagger$, temos

$$k^{\text{SS-TST}}(T) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi_{\text{rel}}(T)Q^A(T)Q^B(T)} e^{-\beta V^\ddagger} \quad (2.57)$$

Outra possibilidade, é escolher uma posição diferente do estado de transição, para cada temperatura, através da minimização das constantes de velocidade, e conseqüentemente, do fluxo unidirecional na superfície divisora. Este procedimento leva-nos à teoria do estado de transição variacional canônica ou simplesmente teoria variacional canônica (*Canonical Variational Theory* - CVT), ou seja:

$$k^{\text{CVT}}(T) = k^{\text{GT}}(T, s_*^{\text{CVT}}(T)) = \min_s k^{\text{GT}}(T, s) \quad (2.58)$$

em que $s = s_*^{\text{CVT}}$ é a posição da superfície divisora otimizada. Essa condição é equivalente a

$$\frac{\partial}{\partial s} [k^{\text{GT}}(T, s)]_{s=s_*^{\text{CVT}}} = 0 \quad (2.59)$$

Considerando também apenas as estruturas mais estáveis de reagentes e estado de transição, definimos a constante SS-CVT como:

$$k^{\text{SS-CVT}}(T) = \frac{1}{h\beta} \frac{Q^{\text{GT}}(T, s = s_*^{\text{CVT}})}{\Phi_{\text{rel}}(T)Q^A(T)Q^B(T)} e^{-\beta V_{\text{MEP}}(s_*^{\text{CVT}})} \quad (2.60)$$

Para muitas reações químicas, a introdução do efeito quântico de tunelamento pode fornecer constantes de velocidade mais precisas. De modo geral, esses efeitos podem ser incluídos por um fator multiplicativo, chamado de coeficiente de transmissão semiclássico, $\kappa^{\text{MT}}(T)$, levando à seguinte expressão para a constante de velocidade

$$k^{Y/\text{MT}} = \kappa^{\text{MT}}(T)k^Y(T) \quad (2.61)$$

em que Y indica o modelo da TST empregado, e MT a aproximação utilizada para tratar o tunelamento. As aproximações comumente empregadas são as multidimensionais de pequena curvatura (*Small Curvature Tunneling* - SCT) [38], grande curvatura (*Large Curvature Tunneling* - LCT) [66], multidimensional microcanonicamente otimizado (*Microcanonically Optimized Multidimensional Tunneling* - μ MT) [67] e o da ação mínima (*Least-Action Tunneling* - LAT) [68].

A constante de velocidade SS-CVT, incluindo o efeito quântico de tunelamento de pequena curvatura (SCT), pode ser dado como um produto da SS-TST e de um fator que contabiliza os efeitos de recruzamento, transmissão e tunelamento, ou seja:

$$k^{\text{SS-CVT/SCT}}(T) = \gamma^{\text{CVT/SCT}} k^{\text{SS-TST}}(T) \quad (2.62)$$

sendo

$$\gamma^{\text{CVT/SCT}} = \Gamma^{\text{CVT}} \kappa^{\text{CVT/SCT}} \quad (2.63)$$

em que $\kappa^{\text{CVT/SCT}}$ é o coeficiente de transmissão semiclássico e o $\Gamma^{\text{CVT/SCT}}$ o coeficiente de recruzamento, que também pode ser estabelecido como uma razão entre as constantes CVT e TST convencional.

2.2.2 Teoria do Estado de Transição Multiestrutural

Nas teorias cinéticas discutidas na seção anterior, foram considerados apenas os confôrmeros mais estáveis de reagentes e estado de transição envolvidos em uma reação elementar. Uma forma de se obter resultados mais acurados para as constantes de velocidade, é incluir todos os confôrmeros que uma molécula pode gerar através das torções sobre suas ligações simples. Neste contexto, as múltiplas estruturas de reagentes e estados de transição podem ser incluídas nas constantes de velocidade através de funções de partição rovibracionais multiestruturais. Neste caso há uma variação da teoria do estado de transição, que pode ser escrita por:

$$k^{\text{MS-CVT/SCT}} = F^{\text{MS-T(C)}} \gamma^{\text{CVT/SCT}} k^{\text{SS-TST}} \quad (2.64)$$

em que $F^{\text{MS-T(C)}}$ é o fator multiestrutural, que inclui também a anarmonicidade torcional, dado pela razão:

$$F^{\text{MS-T(C)}} = \frac{F^{\text{MS-T(C),\ddagger}}}{F^{\text{MS-T(C),R}}} \quad (2.65)$$

Os fatores individuais de reagente e estado de transição, são escritos como:

$$F^{\text{MS-T(C),X}} = \frac{Q_{rv}^{\text{MS-T(C),X}}}{Q_{rv}^{\text{SS-HO,X}}} \quad (2.66)$$

em que $Q_{rv}^{\text{SS-HO,X}}$ ($X = R$ ou \ddagger) é uma função de partição obtida dentro da aproximação do oscilador harmônico e rotor-rígido, calculada a partir das estruturas mais estáveis de reagente ou estado de transição e $Q_{rv}^{\text{MS-T(C),X}}$ é a função de partição rovibracional multiestrutural, incluindo a anarmonicidade torcional, com base em um potencial acoplado. A parte harmônica (SS-HO) é dada pelo produto da função de partição rotacional pela vibracional, dentro da aproximação do rotor-rígido e do oscilador harmônico, ou seja:

$$Q_{rv}^{\text{SS-HO,X}} = Q_{rot}^X Q^{\text{HO,X}}. \quad (2.67)$$

Na equação (2.66), a função de partição rovibracional multiestrutural, baseada em um potencial de torção acoplado, MS-T(C) [33], é dado por:

$$Q_{rv}^{\text{MS-T(C),X}} = \sum_{j_X=1}^{N_X} w_{j_X} Q_{rv,j_X}^{\text{SS-HO,X}} \exp(-\beta U_{j_X}) \prod_{\eta=1}^t f_{j_X,\eta} \quad (2.68)$$

em que w_{j_X} é um peso atribuído a cada função de partição, podendo ter valor igual a 2 quando a estrutura possui enantiômero conformacional ou 1 quando não possuir, U_{j_X} é a diferença de energia entre a estrutura mais estável e j_X -ésimo confômero, e $f_{j_X,\eta}$ é um fator de correção que leva em conta a anarmonicidade torcional para cada torção, para um sistema com t torções.

O produto de $f_{j_X,\eta}$ pode ser calculado como:

$$\prod_{\eta=1}^t f_{j_X,\eta} = (2\pi\beta)^{t/2} \frac{\prod_{m=1}^F \omega_{j_X,m} \sqrt{\det D_{j_X}}}{\prod_{\bar{m}=1}^{F-t} \bar{\omega}_{j_X,\bar{m}} \prod_{\tau=1}^t M_{j_X,\tau}} \prod_{\eta=1}^t \exp(-\beta W_{j_X,\eta}^{(C)}/2) I_0(\beta W_{j_X,\eta}^{(C)}/2) \quad (2.69)$$

sendo F o número de graus de liberdade vibracional do sistema, $\omega_{j_X,m}$ representa a frequência vibracional de modo normal do modo m do confômero j_X e $\bar{\omega}_{j_X,\bar{m}}$ são as frequências não torcionais calculadas em coordenadas internas não redundantes, D_{j_X} é a matriz do momento de inércia torcional de Kilpatrick e Pitzer, $M_{j_X,\tau}$ é o parâmetro de periodicidade, $W_{j_X,\eta}^{(C)}$ corresponde a barreira de torcional efetiva acoplada e I_0 é a função de Bassel modificada. Mais detalhes sobre a estimativa da anarmonicidade torcional pode ser encontrados no trabalho seminal de Zheng e Truhlar [33].

Capítulo 3

Detalhes Computacionais

Neste capítulo, serão apresentados os detalhes computacionais utilizados para a descrição do problema proposto nesta dissertação de mestrado. Inicialmente, o funcionamento do algoritmo utilizado para as buscas conformacionais será detalhado. A seguir, os critérios para o truncamento das funções de partição e os detalhes de sua estimativa. Por fim, as informações para a obtenção das constantes de velocidade térmica serão descritas.

3.1 Busca Conformacional

A busca de todas as conformações distinguíveis de reagentes e estados de transição, gerados pelas reações (R1) a (R5) (fig. 1.1), foram realizadas utilizando um algoritmo que combina buscas sistemática e estocástica [69], em *dual-level*, como implementado no código TorsiFlex [70,71]. Neste algoritmo, uma geometria de referência (q_R) de cada ponto estacionário, é fornecida pelo usuário. Com base no conhecimento químico, foi gerado um conjunto de geometria iniciais. O número total de estruturas distinguíveis geradas nesta etapa depende da quantidade de ângulos diedros de cada τ -torção, ou seja,

$$K_1 = \prod_{\tau}^t P_{\tau} \quad (3.1)$$

O n-pentano, por exemplo, apresenta apenas duas torções ($t = 2$), uma vez que as rotações internas das metilas geram estruturas indistinguíveis. Intuitivamente, espera-se conformações *anti* (antiperiplanar ou T) e *gauche* (sinclinal ou G \pm) para cadeia carbô-

nica linear contendo carbonos com hibridização do tipo sp^3 . Neste caso $P_1 = P_2 = 3$, e o número de estruturas geradas é igual a nove ($K_1 = 9$). Após testes que excluem estruturas similares e sem significado físico, um novo conjunto de conformações K_1^* são consideradas como geometrias a serem testadas. Em seguida, as estruturas K_2 são geradas aleatoriamente com o objetivo de acessar conformações fora do domínio coberto pela etapa sistemática. Uma vez definidas, o procedimento segue o mesmo padrão da busca sistemática para definir-se um conjunto de conformações K_2^* . Após as otimizações de geometria, J_1 e J_2 representam o número de conformeros encontrados na busca sistemática e estocástica, respectivamente. As otimizações de geometria no procedimento descrito acima são geralmente feitas em um nível de teoria de baixo custo computacional. Todas as geometrias encontrada na etapa *low-level* (J_{LL}) foram utilizadas como ponto de partida para reotimizações utilizando um nível de teoria mais sofisticado (*high-level*) para encontrar um conjunto final de conformações (J_{HL}).

A Figura 3.1 ilustra a definição dos ângulos diedros (destacados em vermelho) que foram considerados na exploração conformacional do pentanoato de metila e seus estados de transição. As rotações das metilas (destacadas em preto) não serão incluídas nesta etapa (a exceção dos estados de transição de abstração nesses grupos).

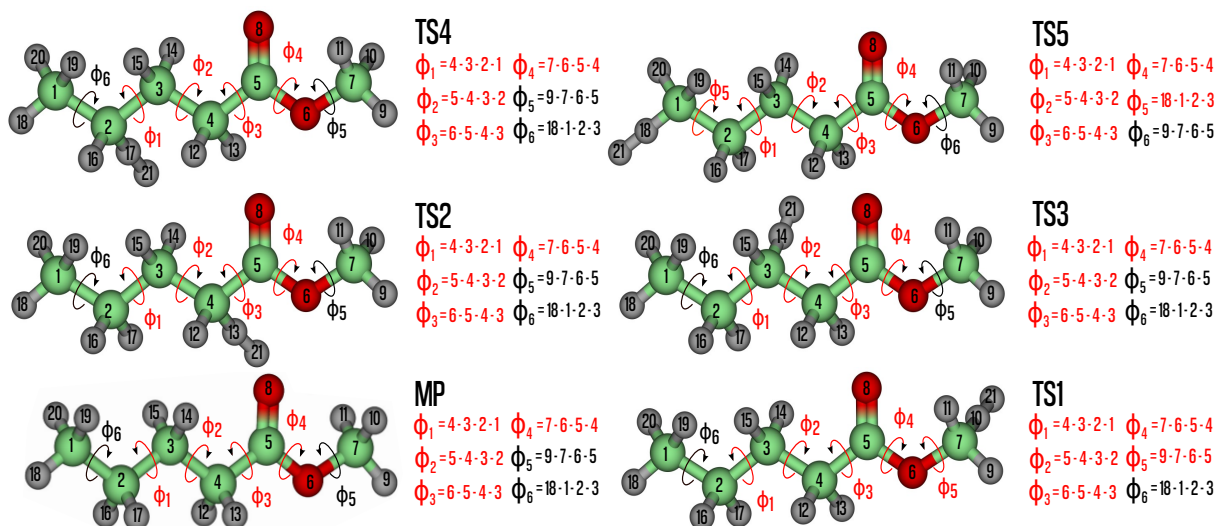


Figura 3.1: Representação da definição dos ângulos diedros do pentanoato de metila e seus estados de transição.

A Figura 3.2 resume, na forma de um fluxograma, o processo de busca, otimização e reotimização deste algoritmo.

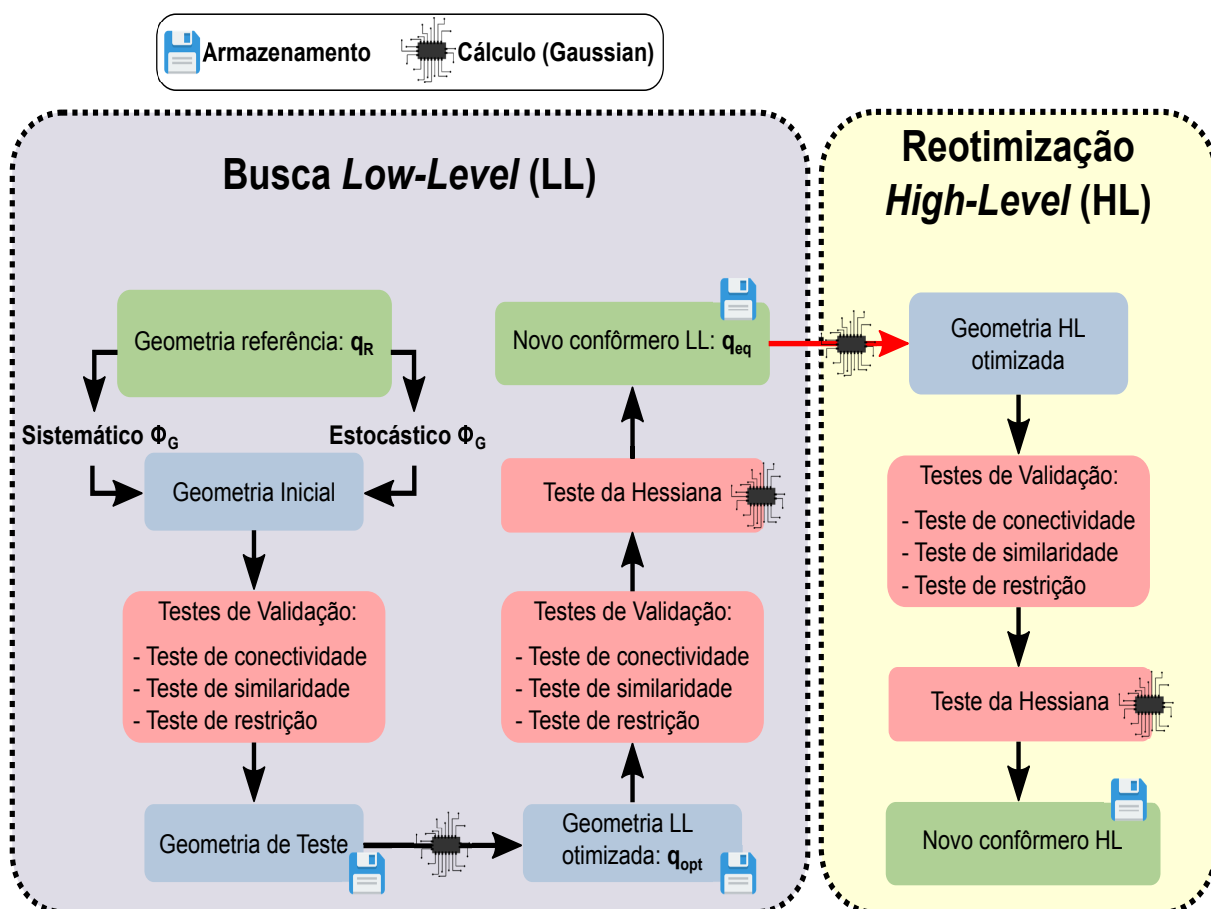


Figura 3.2: Fluxograma dos processos de busca e reotimização implementados no Torsi-Flex.

Para os cálculos *low-level* deste trabalho, foi escolhido o nível de teoria HF/3-21G, enquanto para as reotimizações *high-level* utilizou-se o MPWB1K juntamente com o conjunto de base 6-31+G(d,p). Este funcional da densidade, foi parametrizado para a obtenção de dados termoquímicos e cinéticos [72], e testado com métodos *ab initio* altamente correlacionados, como descritos em trabalhos anteriores [73–78].

Todos os cálculos de estrutura eletrônica, desta etapa, foram realizados com o Gaussian 09 [79]. Definimos a multiplicidade como singleto para reagente e dubleto para os estados de transição. O critério de convergência SCF para energia e o número de ciclos SCF foram de 10^{-6} e 200, respectivamente. Além disso, especificamos o uso de um procedimento SCF de convergência quadrática (palavra-chave SCF = XQC).

3.2 Funções de Partição Rovibracionais

Após a identificação de todos os possíveis confôrmeros de reagentes e estados de transição, obteve-se as funções de partição multiestruturais, incluindo a anarmonicidade torcional (equação (2.68)), e também pela aproximação do oscilador harmônico (MS-HO). A função harmônica pode ser escrita como a soma das funções de partição rovibracionais *single-structure* definida pela equação (2.67), ou seja,

$$Q_{rv}^{\text{MS-HO},X} = \sum_{j_X=1}^{N_X} w_{j_X} Q_{rv,j_X}^{\text{SS-HO},X} \exp(-\beta U_{j_X}) \quad (3.2)$$

Como mencionado no capítulo anterior, as funções de partição rovibracionais MS-T(C) incluem, localmente, as correções da anarmonicidade torcional. Nestes casos, é possível fazer um truncamento do somatório, em termos do número de confôrmeros obtidos na etapa anterior. Nesta dissertação, as funções das equações (2.68) e (3.2) foram determinadas variando-se o número de estruturas, ou seja, N_X valores para $Q_{rv}^{\text{MS-T(C)}}$ e $Q_{rv}^{\text{MS-HO}}$. Da mesma forma, também foram estimados N_X fatores multiestruturais, dado pela equação (2.65). Para corrigir a inexatidão do nível de teoria empregado, as frequências vibracionais harmônicas foram escalonadas por um fator de 0,964 [80,81]. Neste sentido, pode-se dizer que as funções de partição rovibracionais foram obtidas dentro de uma aproximação quase-harmônica. Entretanto, neste texto, seguiremos adotando o acrônimo MS-HO para referir-se a essas funções.

Os cálculos das funções de partição rovibracionais foram realizados utilizando o código MsTor [82].

3.3 Constante de Velocidade Térmica

As constantes de velocidade térmica para as reações de abstração do hidrogênio, (R1) a (R5), foram estimadas utilizando teoria do estado de transição variacional canônica multiestrutural (MS-CVT) com correções de tunelamento quântico usando o modelo de pequena curvatura (SCT). Nesta abordagem, os efeitos de recruzamento e quântico de

tunelamento foram estimados apenas para o caminho de energia mínima, associado ao confôrmero mais estável de estado de transição. Para isso, o caminho de energia mínima de cada reação, foi calculado num intervalo de $-2,5$ a $2,5$ Å. O algoritmo Page-McIver [83], foi empregado com passo de $0,005a_0$ (massa reduzida de 1 u), com uma estimativa da hessiana a cada 10 passos. O caminho de energia mínima foi estendido até que os coeficientes de transmissão semiclássico convergissem dentro de um erro menor do que 1%. As frequências vibracionais ao longo do caminho de energia mínima, foram obtidas usando coordenadas internas redundantes, automaticamente geradas pelo código utilizado. As frequências vibracionais ao longo do caminho adiabático também foram escalonadas por um fator de 0,964.

O código Pilgrim [84] foi utilizado para a realização desses cálculos de cinética química. Este código em Python 3, lê os arquivos de saída gerados pelos programas TorsiFlex e MsTor. Todos esses *softwares* estão implementados nos recursos computacionais do nosso grupo de pesquisa.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentamos os principais resultados obtidos nesta dissertação. Numa primeira parte, os resultados das buscas conformacionais e da obtenção das funções de partição multiestrutural será discutido. A seguir, a influência do truncamento da função de partição nos fatores multiestruturais e conseqüentemente na constante de velocidade, são apresentados. Os dados complementares aos apresentados neste capítulo, estão disponíveis em https://github.com/LaTEC-UFBA/Methyl_Pentanoate.

4.1 Análise Conformacional

Nesta seção, para distinguir os diferentes confôrmeros encontrados, será utilizada a nomenclatura definida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC), com considerações adicionais incluídas por Truhlar e colaboradores [85], ou seja:

- C $\Rightarrow \phi_i = 0^\circ$
- C $^- \Rightarrow \phi_i \in (-30^\circ, 0^\circ) \Leftrightarrow$ C $^+ \Rightarrow \phi_i \in (0^\circ, +30^\circ)$;
- G $^- \Rightarrow \phi_i \in (-75^\circ, -30^\circ) \Leftrightarrow$ G $^+ \Rightarrow \phi_i \in (+30^\circ, +75^\circ)$;
- g $^- \Rightarrow \phi_i \in (-90^\circ, -75^\circ) \Leftrightarrow$ g $^+ \Rightarrow \phi_i \in (+75^\circ, +90^\circ)$;
- a $^- \Rightarrow \phi_i \in (-105^\circ, -90^\circ) \Leftrightarrow$ a $^+ \Rightarrow \phi_i \in (+90^\circ, +105^\circ)$;
- A $^- \Rightarrow \phi_i \in (-150^\circ, -105^\circ) \Leftrightarrow$ A $^+ \Rightarrow \phi_i \in (+105^\circ, +150^\circ)$;
- T $^- \Rightarrow \phi_i \in (-180^\circ, -105^\circ) \Leftrightarrow$ T $^+ \Rightarrow \phi_i \in (+150^\circ, +180^\circ)$;

- $T \Rightarrow \phi_i = 180^\circ$.

As descrições a seguir, foram aplicadas para a busca conformacional de reagentes e estados de transição. Na primeira etapa da busca conformacional, definimos diferentes pré-condições, em função do número dos diedros ϕ_i ($i = 1 - 5$). Para as rotações internas sobre os carbonos do tipo sp^3 , os valores dos ângulos diedros estabelecidos foram, 60° , 180° e 300° , enquanto que para a torção referente ao carbono com configuração sp^2 , foram 0° e 180° simplesmente. Para os sistemas que possuem estruturas com enantiômeros conformacionais, mais especificamente o pentanoato de metila, TS1 e TS5, a estimativa do número de estruturas iniciais não será dada apenas pelo produtório da equação (3.1), mas sim por

$$K_1 = \left(\prod_{\tau} P_{\tau} + 2 \right) / 2 \quad (4.1)$$

Para o pentanoato de metila por exemplo, que possui 4 torções, $P_1 = P_2 = P_3 = 3$ e $P_4 = 2$, o número de estruturas iniciais geradas é igual a 28. Após os testes de validação, o número de estruturas tendem a diminuir. Para o pentanoato de metila, este conjunto inicial K_1^* foi reduzido para 25 geometrias, que posteriormente foram otimizadas em *low-level*.

Na busca estocástica, definimos uma conjunto randômico (K_2) de 800 e 2000 geometrias para sistemas com 4 e 5 torções, respectivamente. Após os testes de validação, assim como na busca sistemática, o número de geometrias iniciais K_2^* é reduzido por conta de estruturas similares ou sem sentido físico. Para o reagente, as otimizações das geometrias iniciais K_1^* e K_2^* levaram a confirmação de 24 confôrmeros na busca sistemática e 4 na estocástica, totalizando 28 estruturas obtidas em *low-level* (J_{LL}).

A reotimização do conjunto de estruturas em *high-level* forneceu-nos 23 confôrmeros finais J_{HL} . A Tabela 4.1 lista as estruturas geradas inicialmente e as obtidas em *low-level* (HF/3-21G) e *high-level* (MPWB1K/6-31+G(d,p)), para todos os pontos estacionários.

Resumidamente, foram encontrados 244 confôrmeros no nível MPWB1K/6-31+G(d,p), contabilizando reagentes e estados de transição, correspondendo a 17 confôrmeros a mais que os obtidos por Shang e colaboradores [34] (23 para o pentanoato de metila e 40, 27, 39, 40 e 58 para TS1 a TS5, respectivamente).

Tabela 4.1: Número de estruturas propostas e as obtidas para o pentanoato de metila e estado de transição.

Sistema	t	K_1	K_1^*	J_1	K_2	K_2^*	J_2	J_{LL}	J_{HL}
MP	4	28	25	24	800	680	4	28	23
TS1	5	82	81	38	2000	1740	28	63	46
TS2	4	54	46	23	800	712	5	28	27
TS3	4	54	43	31	800	699	20	50	43
TS4	4	54	46	27	800	697	23	50	41
TS5	5	82	78	47	2000	1701	34	79	64

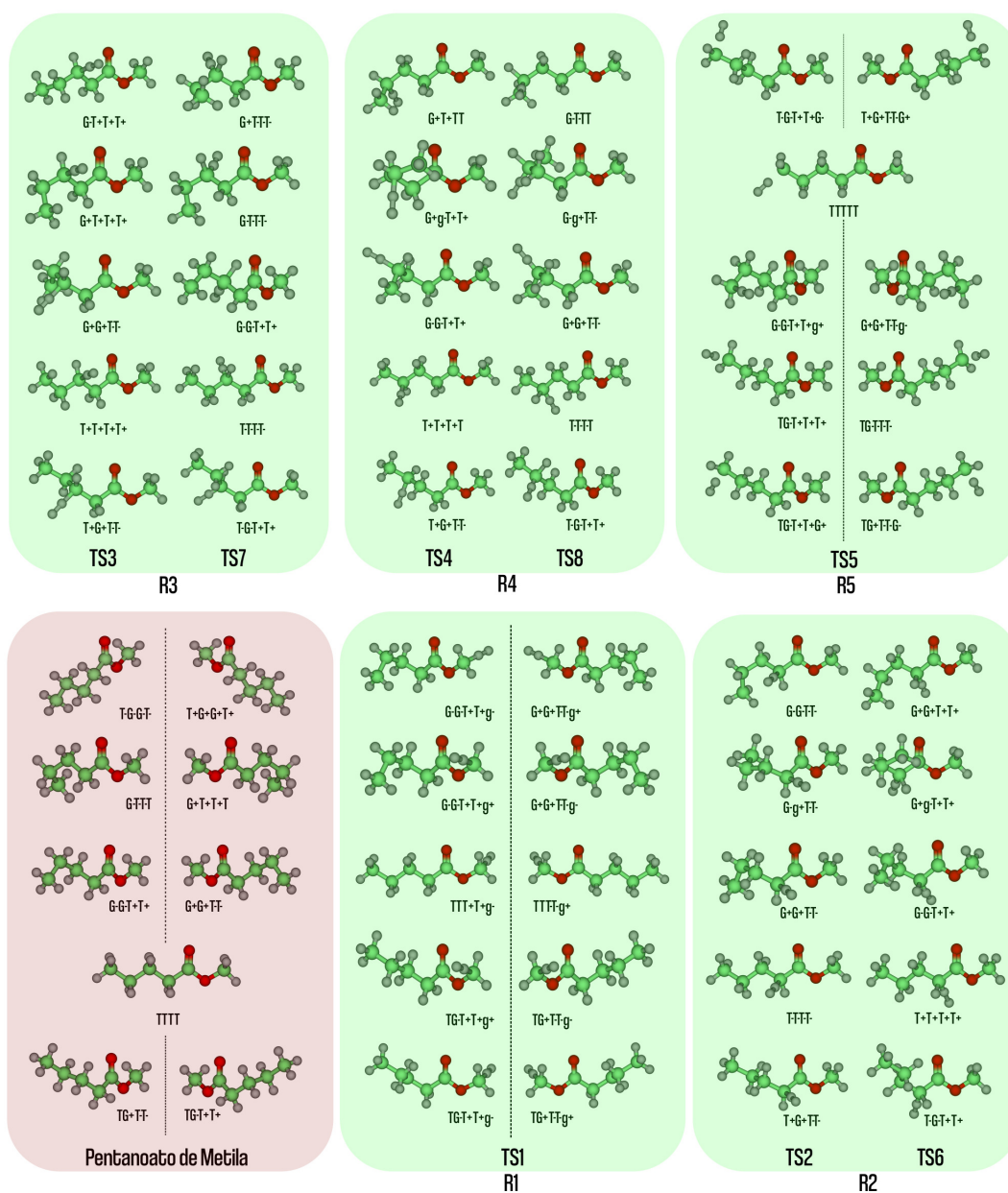


Figura 4.1: Cinco confôrmeros de mais baixa energia para o pentanoato de metila e estados de transição, incluindo os enantiômeros torcionais.

As coordenadas cartesianas para os 244 confôrmeros são apresentadas no material suplementar, disponível no Git Hub. A Figura 4.1 apresenta os cinco confôrmeros mais estáveis para os pontos estacionários gerados pelas reações propostas. A Tabela 4.2 lista os confôrmeros apresentados na Figura 4.1, bem como as suas diferenças energéticas.

Tabela 4.2: Confôrmeros de baixa energia, ângulos diedros (em graus) e a diferença de energia entre as estruturas mais estáveis e o j_X -ésimo confôrmero (em kcal/mol). Enantiômeros torcionais estão omitidos.

Confôrmero(MP)	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	U_{j_R}	Confôrmero(TS1)	$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$	$U_{j_{\ddagger}}$
TG+T-T-	(180,070,194,182)	0,000	TG-T+T+g-	(180,290,167,177,280)	0,000
TTTT	(180,180,180,180)	0,146	TG-T+T+g+	(180,290,167,179,080)	0,000
G-G-T+T+	(296,293,164,178)	0,687	TTTT+T+g-	(180,180,179,179,279)	0,111
G-T-T-T	(297,185,182,180)	0,728	G-G-T+T+g+	(296,293,165,179,080)	0,671
T-G-G-T-	(181,299,318,182)	0,822	G-G-T+T+g-	(296,292,165,177,280)	0,680
Confôrmero(TS2)	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	$U_{j_{\ddagger}}$	Confôrmero(TS3)	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	$U_{j_{\ddagger}}$
T+G+T-T-	(179,072,195,183)	0,000	T+G+T-T-	(177,073,186,181)	0,000
T-T-T-T-	(181,188,195,182)	0,308	T+T+T+T+	(177,176,165,178)	0,199
G+G+T-T-	(063,070,195,183)	0,623	G+G+T-T-	(051,069,188,181)	0,644
G-g+T-T-	(300,088,199,183)	0,795	G+T+T+T+	(053,171,166,178)	0,732
G-T-T-T-	(299,194,195,183)	0,846	G-T+T+T+	(289,177,164,178)	0,741
Confôrmero(TS4)	(ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)	$U_{j_{\ddagger}}$	Confôrmero(TS5)	$(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$	$U_{j_{\ddagger}}$
T+G+T-T-	(177,070,189,181)	0,000	TG-T+T+G+	(180,290,168,178,062)	0,000
T+T+T+T	(176,179,179,180)	0,293	TG-T+T+T+	(180,290,167,178,179)	0,320
G-G-T+T+	(294,293,167,178)	0,805	G-G-T+T+g+	(303,296,169,179,077)	0,332
G+g-T+T+	(051,278,160,177)	0,924	TTTTT	(180,180,180,180,180)	0,452
G+T+TT	(055,175,180,180)	0,951	T-G-T+T+G-	(184,291,168,178,299)	0,453

Para o pentanoato de metila, a estrutura mais estável **TG+T-T-** apresenta ângulos diedros ($180^\circ, 70^\circ, 194^\circ, 182^\circ$). A diferença de energia entre **TG+T-T-** e todos os outros 22 rotâmeros é menor do que 12 kcal/mol. A segunda estrutura mais estável encontrada neste trabalho, **TTTT**, é somente 0,146 kcal/mol menos estável que a primeira. Num intervalo de 2 kcal/mol, encontramos 11 confôrmeros para o pentanoato de metila, em que todos apresentam o diedro ϕ_4 em 180° . A partir do rotâmero **TG-T+C-**, todas as estruturas apresentam um valor de ϕ_4 igual a 0° . Devido a alta barreira de rotação e a instabilidade gerada pela rotação de ϕ_4 , os outros 12 confôrmeros gerados pelas rotações dos demais diedros, são energeticamente desfavoráveis. Comparativamente aos dados reportados por Shang e colaboradores [34], no nível de teoria M06-2X/cc-pVTZ, a geometria para a estrutura mais estável está em concordância com a obtida nesta dissertação com

MPWB1K/6-31+G(d,p).

Analisando as estruturas para o TS1, podemos observar que o rotâmero **TG-T+T+g+** ($180^\circ, 290^\circ, 167^\circ, 177^\circ, 80^\circ$) assim como **TG-T+T+g-** com ângulos diedro ($180^\circ, 290^\circ, 167^\circ, 177^\circ, 280^\circ$), apresentam praticamente mesma estabilidade. A estrutura anterior é alcançada a partir desta última, por uma torção em ϕ_5 , e podem ser tidas como degeneradas. O confôrmero de mais alta energia corresponde a **G+a-G-C-G+** ($64^\circ, 266^\circ, 285^\circ, 333^\circ, 70^\circ$), sendo 11,626 kcal/mol menos estável do que o **TG-T+T+g-**. A mudança de ângulo em ϕ_4 , a partir da 21ª estrutura, causa um aumento energético substancial, como também foi observado para o pentanoato de metila. Shang e colaboradores [34], obtiveram como estrutura mais estável para este estado de transição **TG+T-T-G-** ($180^\circ, 71^\circ, 169^\circ, 179^\circ, 74^\circ$), equivalente a segunda estrutura mais estável encontrada neste trabalho. Destaca-se apenas, que uma pequena diferença no ângulo ϕ_5 (6°), causa uma alteração na nomenclatura deste rotâmero.

A abstração do hidrogênio no carbono do pentanoato de metila em (R2), (R3) e (R4) levam a dois TSs distinguíveis em cada reação, como já mencionado. Dessa forma, para (R2) por exemplo, temos TS2 e TS6. Isto ocorre porque as estruturas do TS2 têm enantiômeros em TS6 que não podem se interconverter pela rotação dos ângulos diedros ϕ_1 a ϕ_4 . A geometria com um determinado grupo de ângulos diedros em TS2 corresponde à geometria com $360^\circ - \phi_i$ ($i = 1, 2, 3$ e 4), em TS6.

O confôrmero de mais baixa energia para o TS2, corresponde a estrutura **T+G+T-T-** com ângulos diedro ($179^\circ, 72^\circ, 195^\circ, 183^\circ$), seguido em energia por **T-T-T-T-** ($181^\circ, 188^\circ, 195^\circ, 182^\circ$) e **G+G+T-T-** ($63^\circ, 70^\circ, 195^\circ, 183^\circ$), que são 0,308 e 0,623 kcal/mol, menos estáveis que o primeiro. A diferença de energia entre a 19ª estrutura, **g-g-C+T+** ($277^\circ, 281^\circ, 18^\circ, 178^\circ$), e **T+G+T-T-**, corresponde a 3,824 kcal/mol. Após **g-g-C+T+**, os confôrmeros apresentam variação de energia superiores a 8 kcal/mol, em relação a mais estável. Shang e colaboradores [34] obtiveram para TS2 a estrutura **TG+T-T-** ($180^\circ, 72^\circ, 167^\circ, 177^\circ$) como mais estável. Devido a diferença de 1° em ϕ_1 , as estruturas também possuem nomenclatura distinta para essa torção.

Para (R3), a estrutura do estado de transição de mais baixa energia encontrado é

$\mathbf{T+G+T-T-}$ ($177^\circ, 73^\circ, 186^\circ, 181^\circ$). Os confômeros $\mathbf{T+T+T+T+}$ ($177^\circ, 176^\circ, 165^\circ, 178^\circ$) e $\mathbf{G+G+T-T-}$ ($51^\circ, 69^\circ, 188^\circ, 181^\circ$) são apenas 0,199 e 0,644 kcal/mol menos estável que o $\mathbf{T+G+T-T-}$. A estrutura $\mathbf{T+G+T-C+}$ ($177^\circ, 75^\circ, 184^\circ, 01^\circ$), alcançada por uma rotação de aproximadamente 180° em ϕ_4 , é 8,033 kcal/mol mais energética do que a mais estável. Todos os rotâmeros após $\mathbf{T+G+T-C+}$, apresentam uma alta energia, como por exemplo $\mathbf{g+G-a-C-}$ ($81^\circ, 328^\circ, 265^\circ, 359^\circ$) localizado a 11,921 kcal/mol. A estrutura $\mathbf{T+G+T-T-}$ corresponde ao enantiômero configuracional da estrutura de mais baixa energia encontrada por Shang e colaboradores [34].

Os rotâmeros do TS4, $\mathbf{T+T+T+T}$ ($176^\circ, 179^\circ, 179^\circ, 180^\circ$) e $\mathbf{G-G-T+T+}$ com ângulos diedro ($294^\circ, 293^\circ, 167^\circ, 178^\circ$) são 0,293 e 0,805 kcal/mol, mais energéticos que a estrutura $\mathbf{T+G+T-T-}$ ($177^\circ, 70^\circ, 189^\circ, 181^\circ$), respectivamente. A diferença de energia entre a estrutura $\mathbf{G+G-G-T-}$ ($52^\circ, 285^\circ, 323^\circ, 182^\circ$) e a mais estável, é de 2,401 kcal/mol, enquanto que a $\mathbf{T+G+T-C+}$ ($176^\circ, 71^\circ, 187^\circ, 02^\circ$), localiza-se a 7,834 kcal/mol. Essa diferença está, mais uma vez, associada a rotação no diedro ϕ_4 , ou seja, variando de 0° a 180° . A estrutura de mais baixa energia do TS4, também está concordância com a apresentada por Shang e colaboradores [34].

Para o estado de transição 5, o confômero de maior estabilidade é $\mathbf{TG-T+T+G+}$ ($180^\circ, 290^\circ, 168^\circ, 178^\circ, 62^\circ$), seguido por $\mathbf{TG-T+T+T+}$ com intervalo de ângulo diedro de ($180^\circ, 290^\circ, 167^\circ, 178^\circ, 179^\circ$) e $\mathbf{G-G-T+T+g+}$ ($303^\circ, 296^\circ, 169^\circ, 179^\circ, 77^\circ$), que são 0,320 e 0,332 kcal/mol, menos estável que $\mathbf{TG-T+T+G+}$. O TS5 apresenta duas estruturas que não possuem enantiômeros conformacionais, a \mathbf{TTTTT} e \mathbf{TTTCT} , cujas energias relativas a $\mathbf{TG-T+T+G+}$ são 0,452 kcal/mol e 8,483 kcal/mol, respectivamente. Através dessas estruturas é possível identificar com clareza o efeito da torção em ϕ_4 , que ocorre a partir da 33ª estrutura, $\mathbf{G-G-T+C-G+}$ ($302^\circ, 295^\circ, 168^\circ, 356^\circ, 75^\circ$). Shang e colaboradores [34] encontraram para TS5, como estrutura mais estável, a $\mathbf{G+G+T-T+g-}$ ($53^\circ, 61^\circ, 167^\circ, 178^\circ, 77^\circ$), que é equivalente ao enantiômero torcional do terceiro confômero mais estável, descrito pelo nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).

4.2 Truncamento da Função de Partição Rovibracional

Para avaliar os efeitos do truncamento das funções de partição MS-T(C) estimou-se, em termos percentuais, a eficiência da função de partição truncada ($Q_{rv,N_X}^{\text{MS-T(C),X}}$), comparativamente a função multiestrutural que inclui todas conformações ($Q_{rv,full}^{\text{MS-T(C),X}}$), em função da temperatura, ou seja:

$$P(\%) = \left(\frac{Q_{rv,N_X}^{\text{MS-T(C),X}}}{Q_{rv,full}^{\text{MS-T(C),X}}} \right) \times 100\% \quad (4.2)$$

em que N_X corresponde ao número de confôrmeros considerado no truncamento. A Figura 4.2 ilustra esta eficiência em função da temperatura.

A baixas temperaturas, observa-se que o truncamento das funções de partição em uma pequena quantidade de confôrmeros, fornece resultados satisfatórios. A 200 K, por exemplo, o truncamento em 5 confôrmeros corresponde a uma eficiência de 93% para o pentanoato de metila e aproximadamente 80% para TS1, TS2, TS3 e TS4, respectivamente. Para o estado de transição 5, com maior quantidade de conformações, esta eficiência é da ordem de 50%.

Com o aumento da temperatura, nota-se que o truncamento em pequenas quantidades de confôrmeros leva-nos a desvios mais acentuados. A 1000 K, ainda considerando o truncamento em 5 confôrmeros, observou-se um decaimento para 59%, para o pentanoato de metila, seguido de 38%, 50%, 43%, 41% e 20%, para TS1 a TS5, respectivamente. Quando analisada a 1500 K, a eficiência dessa função de partição é 53% para o pentanoato de metila e inferior a 45% para os estados de transição. Nestes casos, mínimos mais energéticos passam a ser alcançados através das rotações internas, sendo necessário a inclusão desses confôrmeros para estimativas mais precisas das funções multiestruturais.

Na Figura 4.2 observa-se que até 2000 K, o truncamento entre 10 a 15 confôrmeros do pentanoato de metila possui eficiência de mais de 90%. Para os estados de transição 1 a 4, essa eficiência ocorre quando o truncamento é feito a partir de 20 confôrmeros, enquanto para o TS5 entre 30 a 35 conformações. Mais especificamente, truncamentos que ocorrem com N_X que incluem todas as conformações com torção ϕ_4 igual a 180° , geralmente

correspondem a funções de partição acuradas, em toda a faixa de temperaturas.

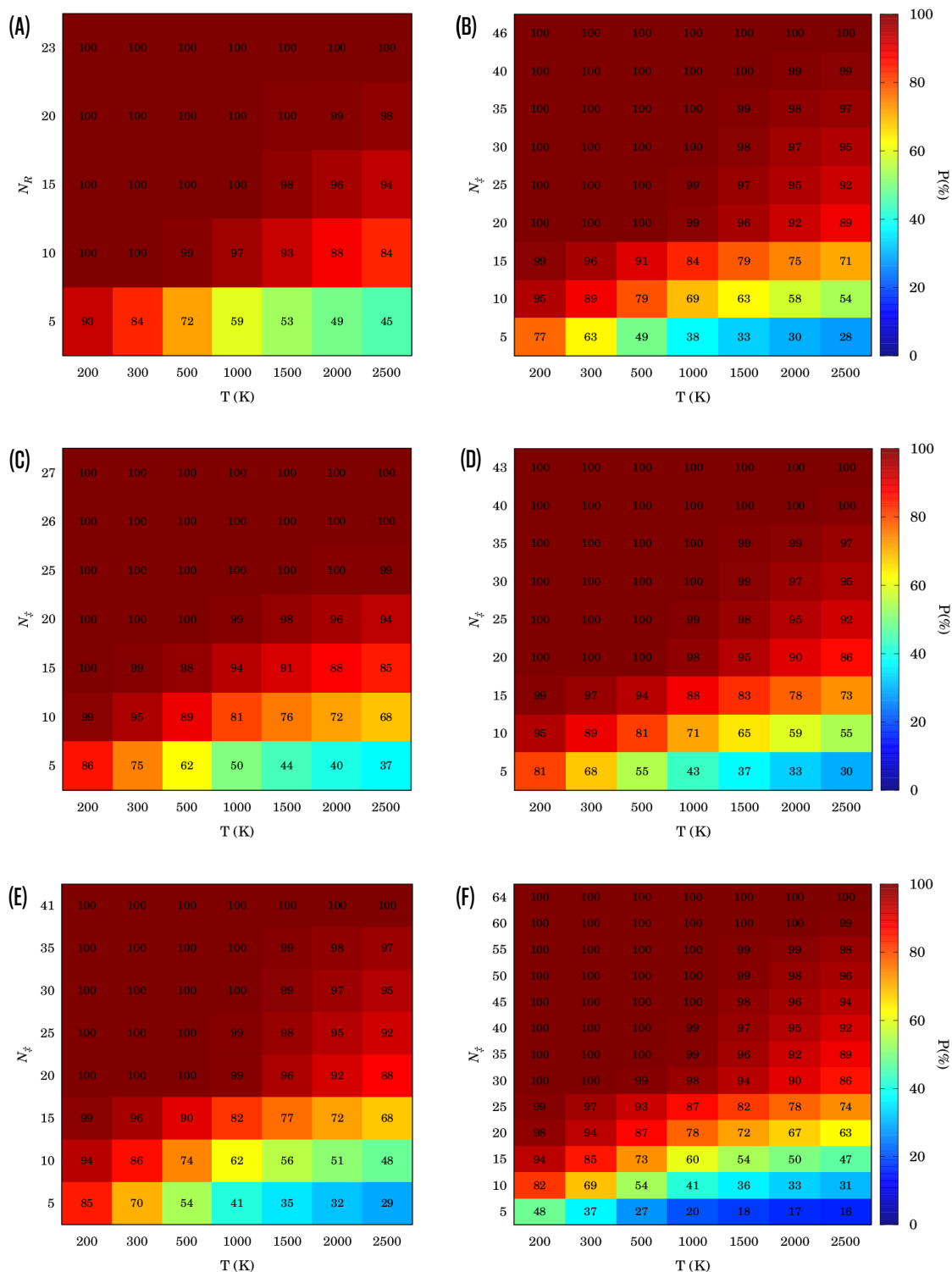


Figura 4.2: Eficiência da função de partição rovibracional truncada em N_X , comparativamente a função multiestrutural incluindo todos os conformeros. (A) Pentanoato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.

A rotação de ϕ_4 , além de apresentar uma elevada barreira energética, gera confor-

mações com energias relativamente maiores que as estruturas mais estáveis, contribuindo pouco com a estimativa de uma função de partição multiestrutural. Estes resultados sugerem que é possível realizar um congelamento na rotação de ϕ_4 para a busca conformacional, reduzindo o custo computacional desta etapa. Entretanto, é importante destacar que o modo vibracional associado a esta rotação deve ser considerado na estimativa da anarmonicidade torcional para uma adequada estimativa da função de partição multiestrutural.

4.3 Fatores Multiestruturais

Os fatores multiestruturais torcionais da equação (2.65) podem ser obtidos através da razão entre os fatores individuais para os estados de transição e reagente, conforme equação (2.66). Para uma melhor compreensão da inclusão dos efeitos multiestruturais, reescrevemos o fator da equação (2.66) como um produto de duas contribuições, ou seja:

$$F_{N_X}^{\text{MS-T(C),X}} = F_{N_X}^{\text{MS-HO,X}} \cdot F_{N_X}^{\text{T,X}} \quad (4.3)$$

O termo $F_{N_X}^{\text{MS-HO,X}}$ avalia a influência do número de conformações em cada sistema, através da razão entre a função de partição multiestrutural harmônica e a função de partição *single-structure*, ou seja:

$$F_{N_X}^{\text{MS-HO,X}} = \frac{Q_{rv,N_X}^{\text{MS-HO,X}}}{Q_{rv}^{\text{SS-HO,X}}} \quad (4.4)$$

Analogamente ao que foi discutido na seção anterior, é possível avaliar a influência do truncamento da função de partição multiestrutural harmônica.

A Figura 4.3 ilustra os fatores da equação (4.4) em função da temperatura. Cada *plot* contém N_X curvas, correspondente às N_X funções de partição MS-HO. Como podemos observar, há um aumento deste fator multiestrutural com a temperatura, com exceção do truncamento em $N_X = 1$, que produz um valor unitário em todo intervalo de temperaturas. Este comportamento sugere que as funções de partição de mínimos mais energéticos

passam a contribuir significativamente a temperatura mais altas, resultando também em valores maiores para $F_{N_X}^{\text{MS-HO},X}$. Nota-se que os valores para este fator tendem a um valor limite a medida que o número de conformêros é adicionado à função de partição rovibracional MS-HO.

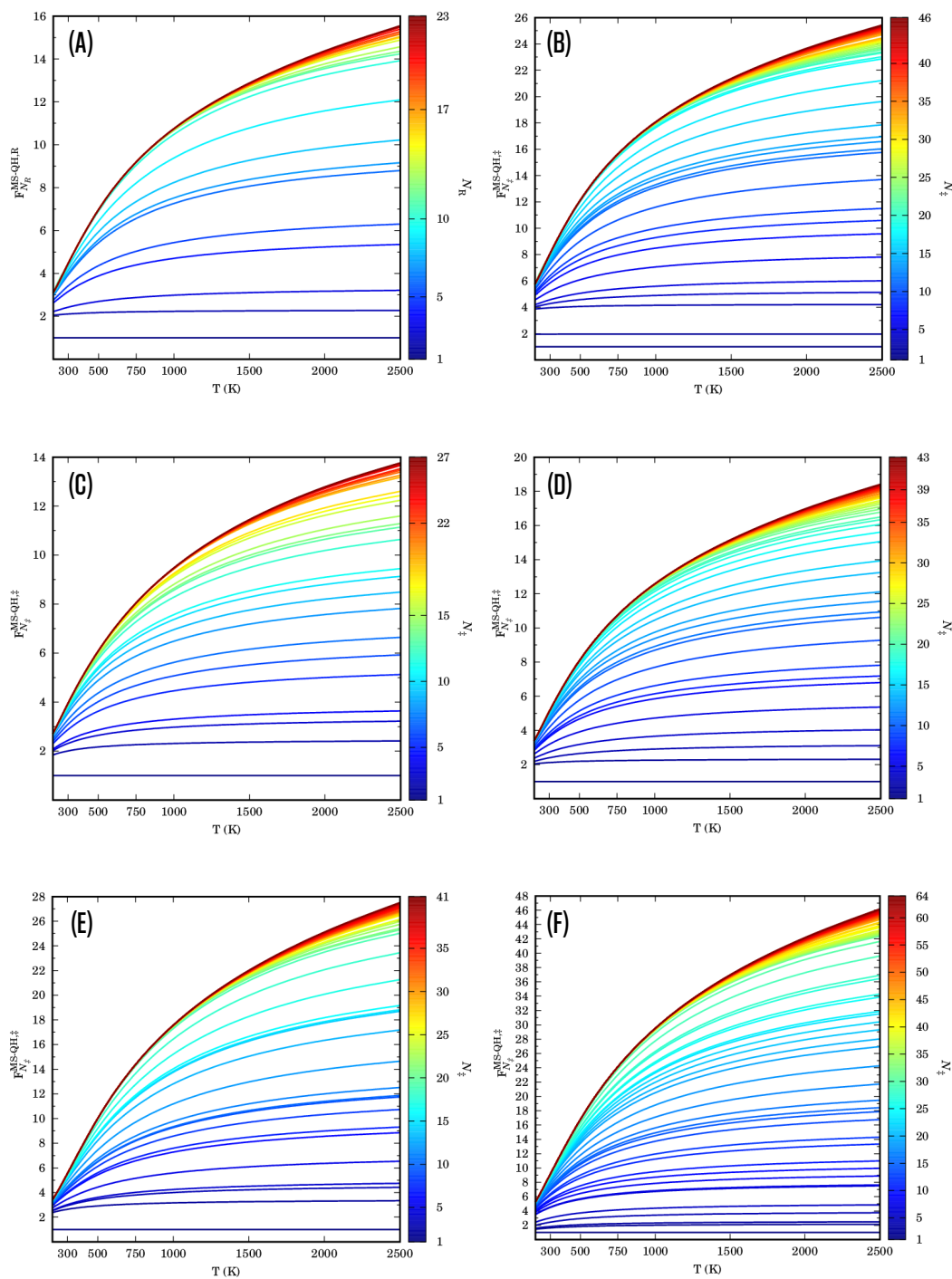


Figura 4.3: Fatores multiestruturais ($F_{N_X}^{\text{MS-HO},X}$), em função da temperatura. (A) Penta-noato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.

A baixas temperaturas, a inclusão de apenas 11 estruturas de MP ($N_R = 11$), na estimativa da função de partição MS-HO, leva-nos a fatores similares aos obtidos com a inclusão de todas as conformações ($N_R = 23$). Para o TS1, essa convergência ocorre a partir do vigésimo confôrmero ($N_{\ddagger} = 20$), enquanto que para os estados de transição 2 a 5, os fatores se aproximam quando $N_{\ddagger} = 19, 22, 20$ e 32 , respectivamente.

A medida que a temperatura aumenta, a necessidade da inclusão de um maior número de conformações se torna evidente. Quando comparamos o fator obtido para as funções de partição truncada em $N_R = 11$, para o pentanoato de metila, e $N_{\ddagger} = 19, 22, 20$ e 32 , para TS1 a TS5, observa-se uma diferença, a 2000 K, de apenas 5,7%(MP), 5,8%(TS1), 3,0%(TS2), 5,3%(TS3), 5,5%(TS4) e 5,4%(TS5), comparativamente ao fator determinado considerando todas as conformações.

O segundo termo na equação (4.3), $F_{N_X}^{T,X}$, descreve a contribuição da anarmonicidade torcional devido aos modos de rotação interna, para cada um dos pontos estacionários gerados pelas reações em estudo. Mais especificamente, esta contribuição pode ser calculada por:

$$F_{N_X}^{T,X} = \frac{Q_{rv,N_X}^{\text{MS-T(C),X}}}{Q_{rv,N_X}^{\text{MS-HO,X}}}. \quad (4.5)$$

Analogamente ao discutido para as contribuições multiestruturais, também faremos considerações a respeito da contribuição anarmônica em função do truncamento das funções de partição MS-T(C) e MS-HO. A Figura 4.4 ilustra os fatores da equação (4.5), em função da temperatura, bem como da variação do número de confôrmeros do pentanoato de metila (N_R) e estados de transição (N_{\ddagger}).

Para todos os pontos estacionários, é possível observar que um valor máximo para $F_{N_X}^{T,X}$, é atingindo entre 500 e 1200 K. É importante destacar, que a posição deste máximo é dependente do número de estruturas de pentanoato de metila e estados de transição. A seguir, este fator decai para valores menores que a unidade, uma vez que a densidade de estados das funções de partição anarmônicas diminuem, enquanto que as harmônicas permanecem constante. Mais especificamente, as funções de partição MS-HO tornam-se maiores do que as funções MS-T(C) se outros mínimos estiverem disponíveis e a barreira de torção para interconversão não for muito alta. Além disso, nota-se que os valores

dos fatores torcionais anarmônicos diminuem a medida que truncamentos são feitos com quantidades de confôrmeros cada vez maiores.

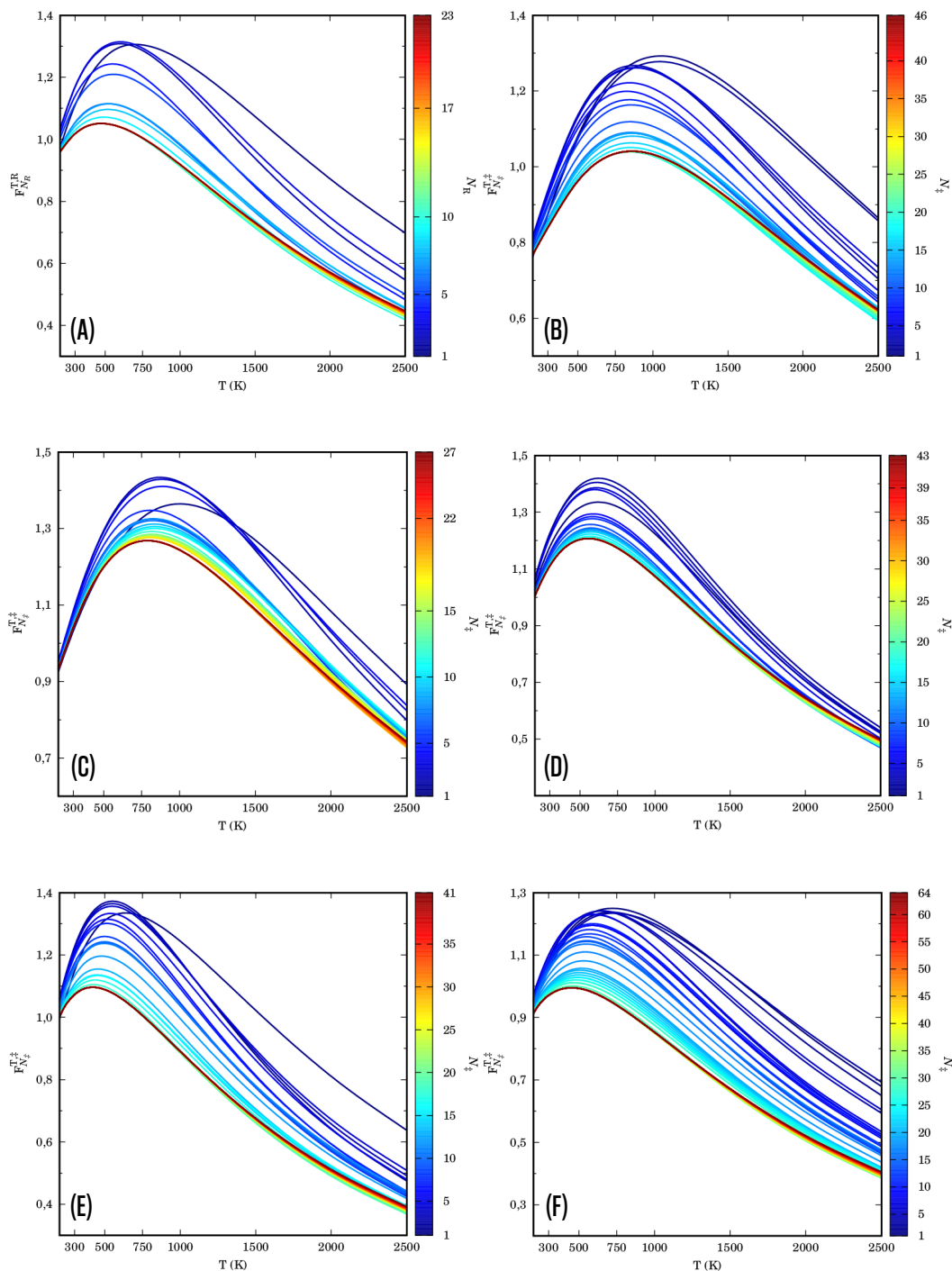


Figura 4.4: Fatores multiestruturais anarmônicos, em função da temperatura. (A) Pentanoato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.

A 500 K, por exemplo, a consideração apenas dos confôrmeros mais estáveis, fornece nos $F_{N_X}^{T,X}$ de 1,260, 1,069, 1,192, 1,311, 1,305 e 1,203 para MP a TS5, respectivamente.

Por outro lado, enquanto a inclusão total de estruturas fornece valores de a 1,048, 0,953, 1,190, 1,199, 1,087 e 0,991 para esses sistemas.

A baixas temperaturas, a convergência do fator torcional, também é observada quando considera-se a inclusão de 11 estruturas de MP ($N_R = 11$) e $N_{\ddagger} = 20, 19, 22, 20$ e 32, para TS1 a TS5, no cálculo das funções de partição rovibracionais harmônicas e anarmônicas. A altas temperaturas, a consideração dessa quantidade de confôrmeros de reagente e estados de transição produz fatores anarmônicos com apenas pequenos desvios, comparativamente à estimativa incluindo-se todas as conformações encontradas. Para TS1 e TS2, a 1500 K, esses desvios são inferiores a 1%, enquanto para MP, TS3, T4 e TS5, correspondem a aproximadamente 1,4%, 1,1%, 1,5% e 1,4%, respectivamente.

A contribuição final das múltiplas estruturas e da anarmonicidade torcional, para o pentanoato de metila e estados de transição, em função de N_X estruturas, são obtidos pela equação (4.3) e demonstrados na Figura 4.5. De modo geral, com o aumento da temperatura, nota-se um valor máximo para $F_{N_X}^{\text{MS-T(C),X}}$, que é atingido entre 500 e 1200 K, seguido de um decaimento, ocasionado pelo termo associado à anarmonicidade torcional $F_{N_X}^{\text{T,X}}$. Destaca-se ainda, que ao considerar os truncamentos nas mesmas quantidades de estruturas descritas anteriormente, para reagente e estado de transição, pode-se obter valores acurados para esse fator truncado.

Os efeitos multiestruturais e da anarmonicidade torcional nas constantes de velocidade para as reações de abstração de hidrogênio do pentanoato de metila, podem ser calculadas pela razão entre os fatores multiestruturais torcionais dos estados de transição e reagente, dado pela equação (2.65). Daqui em diante, chamaremos os fatores multiestruturais torcionais para as reações (R1) a (R5) de fatores reacionais. A equação (2.65) pode ser reescrita em função de N_X estruturas, ou seja:

$$F_{N_X}^{\text{MS-T(C)}} = \frac{F_{N_X}^{\text{MS-T(C),\ddagger}}}{F_{N_X}^{\text{MS-T(C),R}}} \quad (4.6)$$

A Figura 4.6 demonstra esses parâmetros em função da temperatura. Nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, as caixa de cores representam as quantidades de confôrmeros de reagentes N_R ou estado de transição N_{\ddagger} , porém nos gráficos dos fatores reacionais o índice permanecerá

como N_X , para representar a quantidade de estruturas selecionadas de reagente e estados de transição para cada reação. Mais especificamente, os fatores reacionais foram estimados considerando-se o mesmo número de estruturas de pentanoato de metila e estados de transição, ou seja $N_R = N_{\ddagger}$. Para todas as reações, $N_R < N_{\ddagger}$, deste modo, os fatores reacionais seguem sendo estimados a partir dos truncamentos no número de estruturas do estado de transição, até que atinja-se o número máximo de N_{\ddagger} .

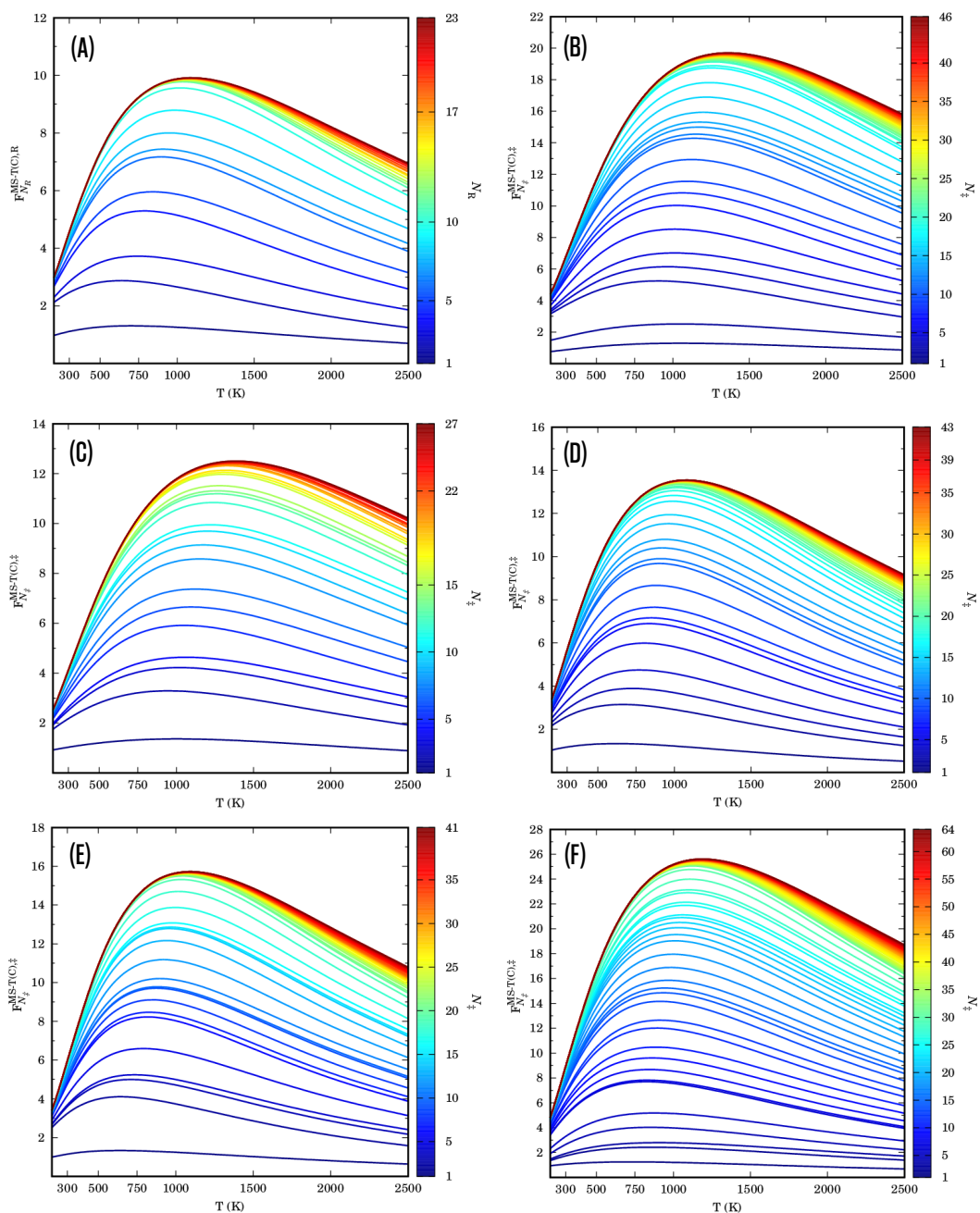


Figura 4.5: Fatores multiestruturais anarmônicos finais, calculados pela equação (4.3) em função da temperatura. (A) Pentanoato de Metila, (B) TS1, (C) TS2/TS6, (D) TS3/TS7, (E) TS4/TS8 e (F) TS5.

Avaliando as curvas para $F_{N_X}^{\text{MS-T(C)}}$, representadas na Figura 4.6 (A) a (E), observa-se um comportamento não ordenado para valores de $N_X < 10$. Esse resultado deve-se ao fato de um desbalanço entre o peso de estruturas com e sem enantiomerismo torcional, dessa forma os fatores individuais (em função de N_R ou N_{\ddagger}) apresentam magnitudes distintas.

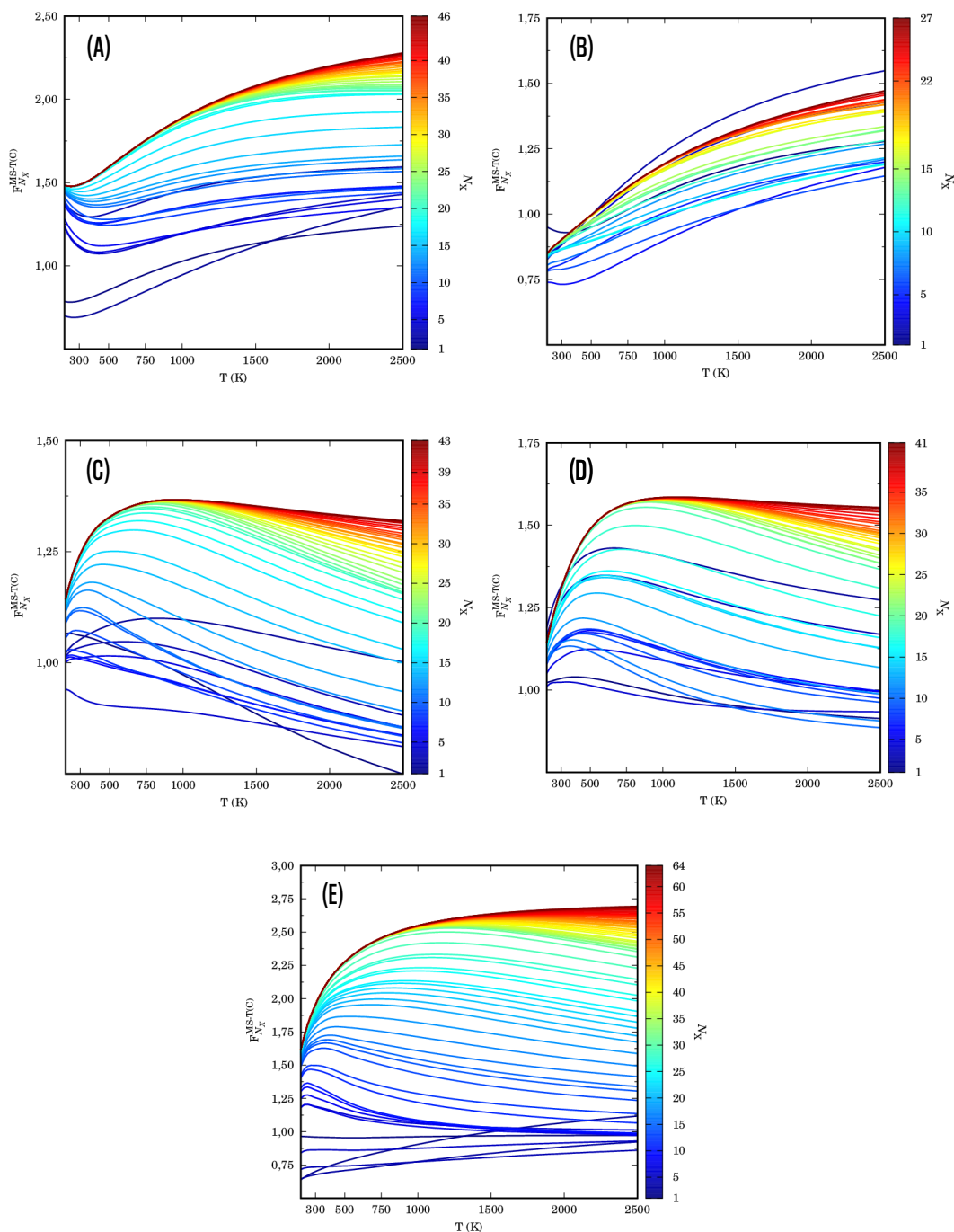


Figura 4.6: Fatores reacionais, em função da temperatura. (A) R1, (B) R2, (C) R3, (D) R4 e (E) R5.

A partir de truncamentos em $N_X > 10$, nota-se uma convergência, em toda a faixa

de temperatura, para os fatores em que se considera todas as estruturas de reagentes e estados de transição. Por fim, é importante destacar que, os efeitos das múltiplas estruturas e também da anarmonicidade torcional, aumentam as constantes de velocidade para as reações (R1) a (R5). Em particular, esses efeitos são responsáveis por dobrar as constantes de velocidade para (R1) e (R5), nas temperaturas de combustão.

4.4 Constantes de Velocidade Térmica

As alturas das barreiras, para as reações (R1) a (R5), considerando os confômeros mais estáveis de reagente e estados de transição, obtidos com o nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p), estão representadas na Tabela 4.3, juntamente com os valores encontrados na literatura. Comparativamente aos valores estimados por Wang e colaboradores [28], obtidos no nível CBS-QB3//B3LYP/6-311G(2d,d,p), nossos resultados para as abstrações das metilas (R1) e (R5), subestimam em 0,59 e 0,54 kcal/mol, os reportados por esses autores. Para as abstrações nos carbonos metilênicos, (R2), (R3) e (R4), nossos resultados são menores em apenas 0,32, 0,26 e 0,40 kcal/mol, comparativamente aos obtidos por Wang *et al.*

Tabela 4.3: Altura das barreiras, com a inclusão da energia do ponto zero, para as reações (R1) a (R5). Valores obtidos em estudos teóricos anteriores também são listados. Todos valores estão em kcal/mol.

Nível de teoria	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
MPWB1K/6-31+G(d,p)	9,71	6,58	7,64	6,80	9,56
CBS-QB3//B3LYP/6-311G(2d,d,p) ^a	10,30	6,90	7,90	7,20	10,10
QCISD(T)/CBS//M06-2X/6-311++G(d,p) ^b	9,90	6,90	7,50	7,10	9,90
DLPNO-CCSD(T)/CBS(T-Q)//M06-2X/cc-pVTZ ^c	10,60	7,60	8,30	7,50	11,30
QCISD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(d,p) ^d	10,35	7,05	8,20	7,54	10,26

^a Ref. [28]

^b Ref. [27]

^c Ref. [34]

^d Ref. [86]. Altura da barreira calculada pelo método ONIOM

A altura da barreira para (R1) a (R5) neste trabalho, também subestimaram outros valores encontrados na literatura. Em relação as barreiras obtidas por a Shang *et al.* [34], no

nível DLPNO-CCSD(T)/CBS(T-Q)//M06-2X/cc-pVTZ, a diferença corresponde a 0,89, 1,02, 0,66, 0,7, 1,74 kcal/mol, para (R1) a (R5), respectivamente. O mesmo comportamento é observado para as barreiras encontradas por Zhang *et al.*, ou seja, utilizando QCISD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(d,p), nossas estimativas são subestimadas em 0,64, 0,47, 0,56, 0,74 e 0,70 kcal/mol [86].

Em comparação as barreiras calculada por Chi e colaboradores [27], no nível de teoria QCISD(T)/CBS//M06-2X/6-311++G(d,p), nossos resultados para (R1), (R2), (R4) e (R5) são subestimados apenas em 0,19, 0,32, 0,30 e 0,34 kcal/mol. Por outro lado para (R3), nossa altura da barreira, superestimou as fornecidas pelo autores em 0,14 kcal/mol. Comparado aos valores energéticos calculados nesses estudos anteriores, obtidos com abordagens altamente correlacionadas, nota-se claramente que os valores obtidos desta dissertação de mestrado, com MPWB1K/6-31+G(d,p), apresentam considerável precisão química. A descrição acurada das alturas das barreiras para as reações é tida como uma etapa fundamental para a descrição cinética desses processos, que será discutido a seguir.

A constante de velocidade MS-CVT/SCT, dada equação (2.64), requer somente as informações associadas aos confôrmeros mais estáveis dos estados de transição. Portanto, o caminho de energia mínima (MEP) e o potencial adiabático (com inclusão da energia do ponto zero), foram obtidos apenas para os confôrmeros **TG-T+T+g-**, **T+G+T-T-**, **T+G+T-T-**, **T+G+T-T-**, **TG-T+T+G+**, dos estados de transição TS1 a TS5, respectivamente. A Figura 4.7 ilustra esses potenciais, obtidos no nível MPWB1K/6-31+G(d,p), para as reações estudadas neste trabalho.

A Tabela 4.4 lista os valores relacionados aos efeitos de recruzamento, transmissão e tunelamento, ($\gamma^{\text{CVT/SCT}}$), para as reações de abstração deste trabalho. Como podemos observar, o efeito quântico de tunelamento a baixas temperaturas desempenham um papel importante nas constantes de velocidade, ou seja, dominam a magnitude de $\gamma^{\text{CVT/SCT}}$. A 300 K, por exemplo, os valores de $\gamma^{\text{CVT/SCT}}$, para as abstrações nos carbonos metílicos, são 8,839 (R1) e 7,023 (R5). Para (R2), (R3) e (R4), encontramos valores de 6,955, 6,241 e 3,372, na mesma temperatura. Em um potencial unidimensional, a frequência imaginária

está diretamente relacionada com a curvatura do potencial no estado de transição, ou seja, uma maior frequência se correlaciona com um potencial mais estreito e conseqüentemente um maior tunelamento.

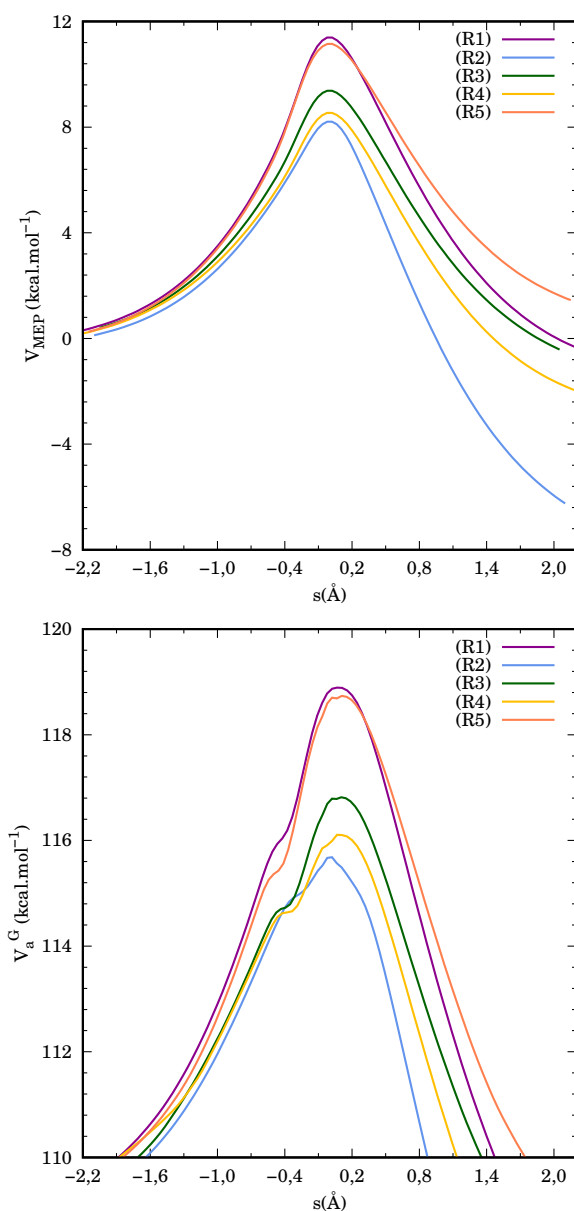


Figura 4.7: Caminho de energia mínima (V_{MEP}) e de energia potencial adiabática (V_a^G), em kcal/mol, em função da coordenada de reação s , obtidos no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).

Para os estados de transição mais estáveis de (R1) e (R5), as frequências foram $1451i$ cm^{-1} e $1295i$ cm^{-1} , enquanto para as abstrações nos carbonos metilênicos (R2) a (R4), correspondem a $1461i$ cm^{-1} , $1291i$ cm^{-1} e $1280i$ cm^{-1} , respectivamente. Note que o TS da reação 5 tem frequência imaginária menor comparativamente ao 2, porém apresenta

um coeficiente de transmissão superior. É importante destacar, que o modelo empregado neste trabalho é multidimensional, neste caso a magnitude da frequência imaginária não é um indicativo de coeficientes de transmissão maiores, como acontece nos modelos unidimensionais. Com o aumento da temperatura, os coeficientes $\gamma^{\text{CVT/SCT}}$ atingem valores menores que a unidade para (R1) e (R4), este comportamento está diretamente associado aos efeitos moderados de recruzamento.

Tabela 4.4: Coeficiente de transmissão, $\gamma^{\text{CVT/SCT}}$, para as reações (R1)-(R5), em função da temperatura.

T(K)	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
300	8,839	6,955	6,241	3,372	7,023
500	1,805	2,062	1,888	1,276	1,874
750	1,142	1,388	1,312	9,516	1,297
1000	0,977	1,204	1,158	0,859	1,149
1100	0,944	1,166	1,126	0,839	1,119
1150	0,931	1,151	1,114	0,832	1,107
1200	0,919	1,138	1,103	0,825	1,097
1250	0,909	1,127	1,094	0,819	1,088
1300	0,900	1,117	1,086	0,813	1,080
1350	0,892	1,108	1,079	0,809	1,073
1400	0,885	1,100	1,072	0,804	1,067
1450	0,879	1,093	1,067	0,801	1,062
1500	0,874	1,087	1,062	0,797	1,057
1700	0,856	1,067	1,046	0,786	1,042
2000	0,838	1,048	1,031	0,775	1,028
2500	0,821	1,030	1,018	0,764	1,016

As constantes de velocidade térmica *single-structure* da teoria do estado de transição (SS-TST), calculadas pela equação (2.57), estão listadas na Tabela 4.5. Combinando os dados das Figura 4.6 e as Tabelas 4.4 e 4.5, é possível estimar as constantes de velocidade, incluindo os efeitos de múltiplas estruturas e anarmonicidade torcional para as reações propostas. A Tabela 4.6 lista as constantes MS-CVT/SCT, incluindo todas as estruturas de reagentes e estados de transição para as reações (R1) a (R5). As constantes obtidas em função do truncamento em N_X são apresentadas no Git Hub.

Tabela 4.5: Constantes de velocidade térmica SS-TST para (R1)-(R5), em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$.

T(K)	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
300	$1,22 \times 10^{-18}$	$8,92 \times 10^{-17}$	$2,49 \times 10^{-17}$	$8,08 \times 10^{-17}$	$1,61 \times 10^{-18}$
500	$1,07 \times 10^{-15}$	$1,01 \times 10^{-14}$	$6,05 \times 10^{-15}$	$1,10 \times 10^{-14}$	$1,31 \times 10^{-15}$
750	$4,11 \times 10^{-14}$	$1,37 \times 10^{-13}$	$1,22 \times 10^{-13}$	$1,65 \times 10^{-13}$	$4,81 \times 10^{-14}$
1000	$3,01 \times 10^{-13}$	$5,99 \times 10^{-13}$	$6,50 \times 10^{-13}$	$7,58 \times 10^{-13}$	$3,45 \times 10^{-13}$
1150	$6,94 \times 10^{-13}$	$1,13 \times 10^{-12}$	$1,32 \times 10^{-12}$	$1,45 \times 10^{-12}$	$7,87 \times 10^{-13}$
1200	$8,81 \times 10^{-13}$	$1,35 \times 10^{-12}$	$1,62 \times 10^{-12}$	$1,76 \times 10^{-12}$	$9,97 \times 10^{-13}$
1250	$1,11 \times 10^{-12}$	$1,61 \times 10^{-12}$	$1,96 \times 10^{-12}$	$2,10 \times 10^{-12}$	$1,24 \times 10^{-12}$
1300	$1,36 \times 10^{-12}$	$1,89 \times 10^{-12}$	$2,34 \times 10^{-12}$	$2,47 \times 10^{-12}$	$1,53 \times 10^{-12}$
1350	$1,65 \times 10^{-12}$	$2,19 \times 10^{-12}$	$2,77 \times 10^{-12}$	$2,89 \times 10^{-12}$	$1,86 \times 10^{-12}$
1400	$1,99 \times 10^{-12}$	$2,53 \times 10^{-12}$	$3,25 \times 10^{-12}$	$3,35 \times 10^{-12}$	$2,23 \times 10^{-12}$
1450	$2,37 \times 10^{-12}$	$2,90 \times 10^{-12}$	$3,78 \times 10^{-12}$	$3,85 \times 10^{-12}$	$2,65 \times 10^{-12}$
1500	$2,79 \times 10^{-12}$	$3,30 \times 10^{-12}$	$4,35 \times 10^{-12}$	$4,40 \times 10^{-12}$	$3,12 \times 10^{-12}$
1700	$4,99 \times 10^{-12}$	$5,22 \times 10^{-12}$	$7,21 \times 10^{-12}$	$7,03 \times 10^{-12}$	$5,54 \times 10^{-12}$
2000	$9,99 \times 10^{-12}$	$9,08 \times 10^{-12}$	$1,32 \times 10^{-11}$	$1,24 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-11}$
2500	$2,34 \times 10^{-11}$	$1,82 \times 10^{-11}$	$2,81 \times 10^{-11}$	$2,53 \times 10^{-11}$	$2,56 \times 10^{-11}$

Tabela 4.6: Constantes de velocidade térmica MS-CVT/SCT para (R1)-(R5), em $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$, incluindo a anarmonicidade torcional estimada usando o método MS-T(C).

T(K)	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
300	$1,60 \times 10^{-17}$	$1,12 \times 10^{-15}$	$3,85 \times 10^{-16}$	$7,12 \times 10^{-16}$	$2,21 \times 10^{-17}$
500	$3,07 \times 10^{-15}$	$4,11 \times 10^{-14}$	$3,03 \times 10^{-14}$	$4,16 \times 10^{-14}$	$5,57 \times 10^{-15}$
750	$8,16 \times 10^{-14}$	$4,18 \times 10^{-13}$	$4,37 \times 10^{-13}$	$4,94 \times 10^{-13}$	$1,53 \times 10^{-13}$
1000	$5,52 \times 10^{-13}$	$1,71 \times 10^{-12}$	$2,06 \times 10^{-12}$	$2,07 \times 10^{-12}$	$1,01 \times 10^{-12}$
1150	$1,25 \times 10^{-12}$	$3,19 \times 10^{-12}$	$4,03 \times 10^{-12}$	$3,85 \times 10^{-12}$	$2,25 \times 10^{-12}$
1200	$1,59 \times 10^{-12}$	$3,83 \times 10^{-12}$	$4,89 \times 10^{-12}$	$4,62 \times 10^{-12}$	$2,84 \times 10^{-12}$
1250	$1,99 \times 10^{-12}$	$4,55 \times 10^{-12}$	$5,86 \times 10^{-12}$	$5,46 \times 10^{-12}$	$3,52 \times 10^{-12}$
1300	$2,45 \times 10^{-12}$	$5,34 \times 10^{-12}$	$6,95 \times 10^{-12}$	$6,40 \times 10^{-12}$	$4,32 \times 10^{-12}$
1350	$2,98 \times 10^{-12}$	$6,23 \times 10^{-12}$	$8,17 \times 10^{-12}$	$7,43 \times 10^{-12}$	$5,22 \times 10^{-12}$
1400	$3,58 \times 10^{-12}$	$7,20 \times 10^{-12}$	$9,51 \times 10^{-12}$	$8,57 \times 10^{-12}$	$6,25 \times 10^{-12}$
1450	$4,27 \times 10^{-12}$	$8,27 \times 10^{-12}$	$1,10 \times 10^{-11}$	$9,80 \times 10^{-12}$	$7,41 \times 10^{-12}$
1500	$5,04 \times 10^{-12}$	$9,43 \times 10^{-12}$	$1,26 \times 10^{-11}$	$1,11 \times 10^{-11}$	$8,70 \times 10^{-12}$
1700	$9,06 \times 10^{-12}$	$1,51 \times 10^{-11}$	$2,04 \times 10^{-11}$	$1,75 \times 10^{-11}$	$1,54 \times 10^{-11}$
2000	$1,83 \times 10^{-11}$	$2,67 \times 10^{-11}$	$3,67 \times 10^{-11}$	$3,03 \times 10^{-11}$	$3,03 \times 10^{-11}$
2500	$4,36 \times 10^{-11}$	$5,50 \times 10^{-11}$	$7,62 \times 10^{-11}$	$6,05 \times 10^{-11}$	$7,01 \times 10^{-11}$

Essas constantes de velocidade foram ajustadas por uma equação de quatro parâmetros, proposta por Zheng e Truhlar [87], descrita por:

$$k(T) = A \left(\frac{T}{300} \right)^n \exp \left[\frac{-E(T + T_0)}{T^2 + T_0^2} \right] \quad (4.7)$$

em que A , n , E e T_0 são os parâmetros do ajuste. Essa equação fornece um bom ajuste para reações com tunelamento quântico substancial a baixas temperaturas. Os parâmetros do ajuste, para a constante de velocidade MS-CVT/SCT com todos confôrmeros incluídos, estão disponível na Tabela 4.7. Os ajustes para cada truncamento em N_X , estão de listados no Git Hub.

Tabela 4.7: Parâmetros do ajuste das constantes de velocidade da Tabela 4.6 pela equação (4.7).

Reações	$A/\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$	n	E (1/K)	T_0 (K)
(R1)	$2,713 \times 10^{-13}$	2,924	2464	165
(R2)	$3,227 \times 10^{-13}$	2,734	1427	157
(R3)	$9,009 \times 10^{-13}$	2,504	1942	145
(R4)	$9,070 \times 10^{-13}$	2,355	1787	142
(R5)	$8,048 \times 10^{-13}$	2,659	2633	151

Devido à relevância dessas reações para os mecanismos de combustão, também ajustamos as constantes de velocidade com a equação de Arrhenius modificada, dada por:

$$k = AT^n \exp[-B/T] \quad (4.8)$$

em que A , n e B , são os parâmetros do ajuste. A altas temperaturas, o efeito do tunelamento quântico não é acentuado, logo a equação (4.8) fornece bons resultados, e são comumente usadas em trabalhos de combustão. Os valores desses parâmetros estão listados no Git Hub, para cada truncamento em N_X .

A Figura 4.8, apresenta os gráficos de Arrhenius para os dados da Tabela 4.6, juntamente com resultados teóricos e experimentais, descritos anteriormente. Todas as constantes de velocidade, obtidas com truncamentos em N_X , também são mostradas. Esses

resultados serão discutidos a seguir.

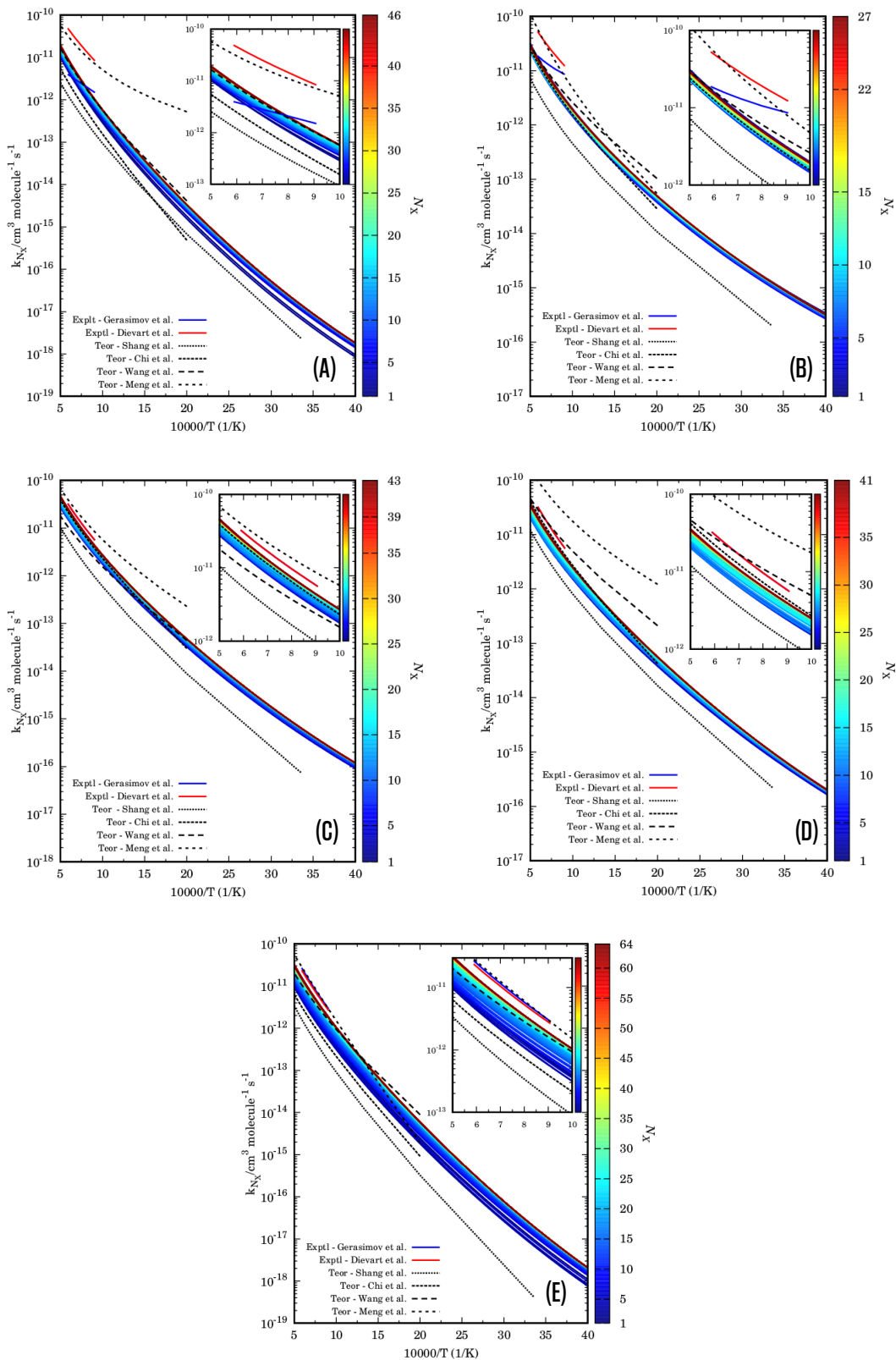


Figura 4.8: Gráficos de Arrhenius mostrando as constante de velocidade MS-CVT/SCT, em função do truncamento em N_X . Valores teóricos e experimentais também são apresentados. (A) R1, (B) R2, (C) R3, (D) R4, (E) R5.

As constantes de velocidade (MS-CVT/SCT), apresentam uma boa concordância com as descritas por Gerasimov e colaboradores [26]. A 1300 K, por exemplo, para (R1), a razão $k^{\text{MS-CVT/SCT}}/k^{\text{Gerasimov}}$ é da ordem de 1,068. Na mesma temperatura, para as demais reações, (R2) a (R5), essas razões estão entre 0,561 e 0,610. Comparativamente as constantes reportadas por Diévert *et al.* [25], nossos resultados são inferiores para todas as reações, apresentando desvios maiores para (R1) e (R2). A razão $k^{\text{MS-CVT/SCT}}/k^{\text{Diévert}}$, a 1300 K, são 0,143 e 0,245, respectivamente. De modo geral, os desvios observados para todas as reações, em comparativo a esses mecanismos reduzidos, podem estar associados a não inclusão de múltiplos caminhos, bem como as considerações dos efeitos de recruzamento, transmissão e tunelamento de caminhos mais energéticos.

Para as reações de abstração, tanto nos carbonos metílicos como nos metilênicos, as constantes de velocidade obtidas por Shang *et al.* [34], estimadas com a teoria do estado de transição levando em conta as múltiplas estruturas e a anarmonicidade torcional, são menores que as deste trabalho, em todas as temperaturas. A 1200 K, por exemplo, a razão $k^{\text{MS-CVT/SCT}}/k^{\text{Shang}}$, corresponde a 6,356, 3,790, 3,515, 2,578 e 10,472 para (R1) a (R5).

Nossos resultados comparativamente aos de Wang e colaboradores [28], para (R1), (R2) e (R5), na faixa de temperaturas de combustão apresentaram boa concordância, ou seja, valores de $k^{\text{MS-CVT/SCT}}/k^{\text{Wang}}$, de 0,968 a 1,106 (R1), 0,695 a 0,860 (R2) e 1,081 a 1,421 (R5). Nessa mesma faixa de temperaturas as abstrações nos carbonos metilênicos indicados por (R3) e (R4), apresentam maiores desvios, mais especificamente, para a mesma razão, resultados entre 1,331 a 1,910 e 0,420 a 0,603, respectivamente. Por outro lado, as constantes reportadas por Chi *et al.* [27], apresentam melhor concordância para (R3) e (R4), e maiores desvios para (R1), (R2) e (R5), quando comparadas com as obtidas nesta investigação.

As constantes de velocidade obtidas por Meng *et al.* [29], estimadas com a teoria do estado de transição, no nível QCISD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(d,p), superestimam consideravelmente as determinadas em nosso estudo, em toda faixa de temperatura.

Como já mencionado, os gráficos de Arrhenius na Figura 4.8, possuem também os

resultados das constantes de velocidade em função dos truncamentos em N_X . Explicitamente, a equação (2.64) pode ser escrita por:

$$k_{N_X}^{\text{MS-CVT/SCT}} = \frac{\sum_{j_{\ddagger}=1}^{N_{\ddagger}} Q_{rv,j_{\ddagger}}^{\text{SS-HO},\ddagger} e^{-\beta U_{j_{\ddagger}}} \prod_{\eta=1}^t f_{j_{\ddagger},\eta}^{\ddagger}}{N_R \sum_{j_R=1}^{N_R} Q_{rv,j_R}^{\text{SS-HO},R} e^{-\beta U_{j_R}} \prod_{\eta=1}^t f_{j_R,\eta}^R} \gamma^{\text{CVT/SCT}} \frac{1}{h\beta} \frac{Q_{ele}^{\ddagger} Q_{trans}^{\ddagger}}{Q_{ele}^R Q_{trans}^R} e^{-\beta V^{\ddagger}} \quad (4.9)$$

Para compreender os efeitos do truncamento nas constantes de velocidade, avaliamos o erro percentual médio (*Mean Unsigned Percentage Error* - MUPE) de uma constante truncada em N_X , comparativamente a nossa melhor estimativa, ou seja, a constante de velocidade com todas as estruturas de reagente e estados de transição incluídas. Este desvio pode ser representado por:

$$\text{MUPE}(\%) = \left(\frac{k_{N_X}^{\text{MS-CVT/SCT}} - k_{k=1}^{\text{MS-CVT/SCT}}}{k_{k=1}^{\text{MS-CVT/SCT}}} \right) \times 100\% \quad (4.10)$$

A Figura 4.9, ilustra o desvio das constantes de velocidade e função dos truncamentos, através do cálculo do MUPE, dado pela equação (4.10). Assim como nos fatores multi-estruturais para as reações, as constantes de velocidades tendem a acompanhar o mesmo comportamento, em função dos truncamentos.

Para a reação (R1), a inclusão de apenas 5 confôrmeros de pentanoato de metila e estado de transição, fornece constantes de velocidade com erros superiores a 30%, em toda a faixa de temperatura. Incluindo-se apenas as estruturas mais estáveis, as constantes de velocidade (equivalente às calculadas com SS-CVT/SCT) são subestimadas em mais de 40%, das estimativas mais acuradas deste estudo. Nota-se, novamente que, todas as conformações alcançadas com ϕ_4 em 180° graus ($N_X = 20$), produzem desvios menores que 10%. Este padrão de comportamento também é observado para as demais reações. Para (R2), em particular, desvios menores do que 20% são observados, mesmo com a inclusão de uma pequena quantidade de confôrmeros. Com o truncamento em $N_X = 19$, observou-se desvios inferiores a 5%.

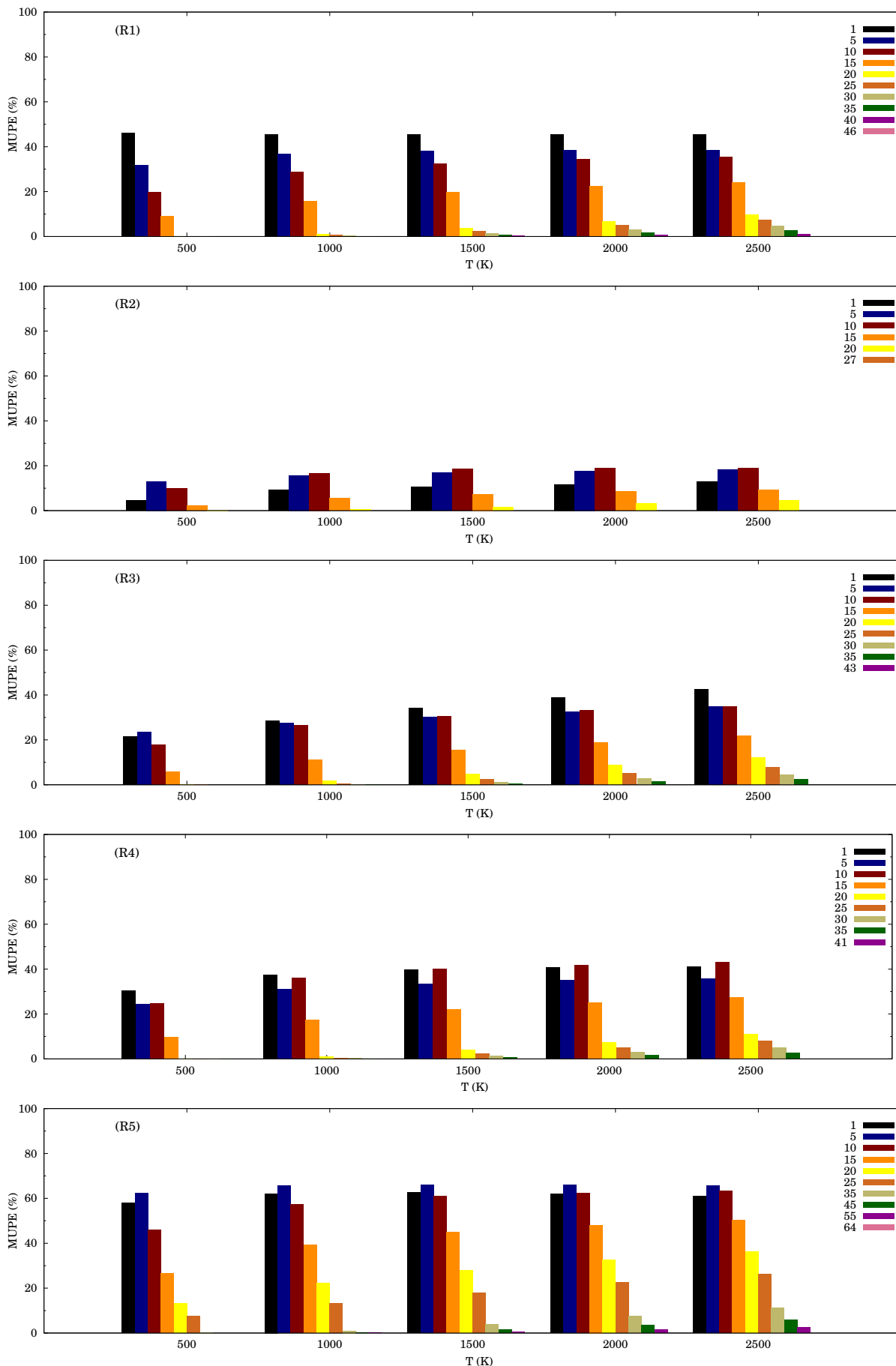


Figura 4.9: Desvio (em porcentagem) das constantes de velocidade truncadas, relativamente às obtidas incluindo-se todos os confômeros.

Para (R5), caso em que o maior número de confôrmeros foi identificado, nota-se que o truncamento da função de partição em uma pequena quantidade de confôrmeros levamos a desvios substanciais. Mais especificamente, a inclusão de apenas 5 estruturas do pentanoato de metila e TS5, fornece-nos constantes de velocidade subestimadas em mais de 60%, quando comparadas as obtidas com MS-CVT/SCT. Em um *range* entre 10 e 20 conformações, este desvio ainda é acentuado, variando-se entre 20 e 55%. Considerando as 32 estruturas geradas com a manutenção de ϕ_4 em 180° graus, as constantes truncadas são subestimadas em valores menores do que 10%, em toda faixa de temperatura. Estes resultados são especialmente relevantes, pois podem indicar a redução de custo computacional sem que se perca a acurácia para a determinação de parâmetros cinéticos. Em particular, a descrição da cinética química envolvendo ésteres metílicos de cadeia longa, que podem gerar da ordem de 10^3 confôrmeros, pode ser determinada com mais precisão.

Capítulo 5

Considerações Finais

Nesta dissertação de mestrado, investigamos teoricamente as reações de abstração de hidrogênio do pentanoato de metila pelo hidrogênio atômico, representadas pelas reações (R1)-(R5). Numa primeira etapa, uma ampla investigação conformacional foi realizada, utilizando um algoritmo que combina buscas sistemáticas e estocásticas, em *dual-level*. Para um primeiro *screening*, empregamos o nível de teoria HF/3-21G para a identificação dos possíveis confôrmeros dos pontos estacionários gerados pelas reações deste estudo, seguido de confirmações utilizando a aproximação MPWB1K/6-31+G(d,p). Neste nível de teoria, foram encontrados 244 confôrmeros para o pentanoato de metila e estados de transição, sendo 17 deles descritos pela primeira vez. Uma avaliação sistemática do truncamento das funções de partição rovibracionais, descrito como uma soma das funções individuais dos confôrmeros identificados, foi realizada. Nesta etapa, a estimativa de uma eficiência da função truncada em função da temperatura, foi calculada para todos os pontos estacionários, gerados pelas reações investigadas. Os resultados desta etapa forneceram um indicativo para um truncamento confiável em determinados valores de N_X , dada a pequena contribuição de confôrmeros mais energéticos, gerados após a rotação do ângulo diedro ϕ_4 em 180° graus. Analogamente, os fatores multiestruturais e anarmônicos, individuais e reacionais, apresentaram o mesmo comportamento em função dos truncamentos. Como esperado, esses efeitos são refletidos na estimativa das constantes de velocidade MS-CVT/SCT. Mais especificamente, é possível realizar truncamentos no número de estruturas de reagente e estados de transição sem que perca a acurácia

na determinação de parâmetros cinéticos. Com isso, espera-se que essa investigação guie futuras determinações das constantes de velocidade envolvendo ésteres metílicos de cadeia longa com um custo computacional razoável.

Referências Bibliográficas

- [1] IEA, Total energy supply (TES) by source., 2019, Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/>. Acessado: 19 de Abril de 2022.
- [2] ANP, Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis., 2021, Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>. Acessado: 19 de Abril de 2022.
- [3] F. H. NICOLUSSI, A. P. M. D. SANTOS, S. C. D. S. ANDRÉ, T. B. VEIGA e A. M. M. TAKAYANAGUI, *Revista de Saúde Pública* **48**, 326 (2014).
- [4] C. T. AMANCIO e L. F. NASCIMENTO, *São Paulo Medical Journal* **132**, 353 (2014).
- [5] H. RITCHIE e M. ROSER, Air Pollution., 2021, Disponível em: <https://ourworldindata.org/air-pollution>. Acessado: 18 de Abril de 2022.
- [6] D. K. HURTADO e A. DE ARRUDA SOUZA, *Revista Eletrônica do Curso de Direito da UFSM* **8**, 799 (2013).
- [7] J. P. NEEFT, M. MAKKEE e J. A. MOULIJN, *Fuel processing technology* **47**, 1 (1996).
- [8] L. L. NASS, P. A. A. PEREIRA e D. ELLIS, *Crop Science* **47**, 2228 (2007).
- [9] R. C. D. C. LEITE e M. R. L. LEAL, *Novos Estudos CEBRAP* , 15 (2007).
- [10] J. C. ESCOBAR, E. S. LORA, O. J. VENTURINI, E. E. YÁÑEZ, E. F. CASTILLO e O. ALMAZAN, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 1275 (2009).

- [11] BRASIL, Despacho do presidente da república. Nº 77, de 30 de novembro de 2021. Resolução nº 25, de 22 de novembro de 2021, do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE., 2021, Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/despacho-do-presidente-da-republica-367937138>. Acessado: 22 de Maio de 2022.
- [12] L. MATTEI, *Revista Econômica do Nordeste* **41**, 731 (2010).
- [13] S. P. MENEGHETTI, M. R. MENEGHETTI e Y. C. BRITO, *Revista Virtual de Química* **5**, 63 (2013).
- [14] S. DOOLEY, M. BURKE, M. CHAOS, Y. STEIN, F. DRYER, V. P. ZHUKOV, O. FINCH, J. SIMMIE e H. CURRAN, *International Journal of Chemical Kinetics* **42**, 527 (2010).
- [15] I. A. LINS, M. O. PASSOS e T. V. ALVES, *Theoretical Chemistry Accounts* **139**, 1 (2020).
- [16] O. ROBERTO-NETO e T. V. ALVES, *Chemical Physics Letters* **711**, 132 (2018).
- [17] E. M. FISHER, W. J. PITZ, H. J. CURRAN e C. K. WESTBROOK, *Proceedings of the Combustion Institute* **28**, 1579 (2000).
- [18] S. GAÏL, M. J. THOMSON, S. M. SARATHY, S. A. SYED, P. DAGAUT, P. DIÉVART, A. J. MARCHESE e F. L. DRYER, *Proceedings of the Combustion Institute* **31**, 305 (2007).
- [19] G. DAYMA, S. GAÏL e P. DAGAUT, *Energy & fuels* **22**, 1469 (2008).
- [20] Y. CHI e X. YOU, *The Journal of Physical Chemistry A* **123**, 3058 (2019).
- [21] C. TOGBÉ, J.-B. MAY-CARLE, G. DAYMA e P. DAGAUT, *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 3896 (2010).
- [22] P. DIÉVART, S. H. WON, S. DOOLEY, F. L. DRYER e Y. JU, *Combustion and Flame* **159**, 1793 (2012).

- [23] F. CONTINO, F. FOUCHER, F. HALTER, G. DAYMA, P. DAGAUT e C. MOUNAÏM-ROUSSELLE, *SAE Technical Paper* **24**, 98 (2013).
- [24] F. CONTINO, P. DAGAUT, G. DAYMA, F. HALTER, F. FOUCHER e C. MOUNAÏM-ROUSSELLE, *Journal of Energy Engineering* **140**, A4014013 (2014).
- [25] P. DIÉVART, S. H. WON, J. GONG, S. DOOLEY e Y. JU, *Proceedings of the Combustion Institute* **34**, 821 (2013).
- [26] I. E. GERASIMOV, T. A. BOLSHOVA, I. A. ZAEV, A. V. LEBEDEV, B. V. POTTAPKIN, A. G. SHMAKOV e O. P. KOROBENICHEV, *Energy & Fuels* **31**, 14129 (2017).
- [27] Y. CHI, X. YOU, L. ZHANG e W. LI, *Combustion and Flame* **190**, 467 (2018).
- [28] Q.-D. WANG e W. ZHANG, *RSC Advances* **5**, 68314 (2015).
- [29] Q. MENG, X. LIN, Y. ZHAI, L. ZHANG, P. ZHANG e L. SHENG, *Combustion and Flame* **214**, 394 (2020).
- [30] M. EVANS e M. POLANYI, *Transactions of the Faraday Society* **32**, 1333 (1936).
- [31] R. P. BELL, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **154**, 414 (1936).
- [32] L. SIMÓN-CARBALLIDO, J. L. BAO, T. V. ALVES, R. MEANA-PAÑEDA, D. G. TRUHLAR e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 3478 (2017).
- [33] J. ZHENG e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 1356 (2013).
- [34] Y. SHANG, H. NING, J. SHI e S. LUO, *Chemical Research in Chinese Universities* **37**, 711 (2021).
- [35] B. C. GARRETT e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Chemical Physics* **70**, 1593 (1979).

- [36] B. C. GARRETT e D. G. TRUHLAR, *Journal of Physical Chemistry* **83**, 1052 (1979).
- [37] B. C. GARRETT e D. G. TRUHLAR, *Journal of the American chemical Society* **101**, 4534 (1979).
- [38] W.-P. HU, Y.-P. LIU e D. G. TRUHLAR, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**, 1715 (1994).
- [39] J. D. M. VIANA, A. FAZZIO e S. CANUTO, *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [40] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley; Sons, Inc., USA, 2006.
- [41] N. H. MORGON, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, 2007.
- [42] N. H. MORGON e R. CUSTÓDIO, *Revista Chemkeys* , 1 (2001).
- [43] A. J. COHEN, P. MORI-SÁNCHEZ e W. YANG, *Chemical reviews* **112**, 289 (2012).
- [44] N. H. MORGON e R. CUSTODIO, *Química Nova* **18**, 44 (1995).
- [45] A. PEDROZA, *Physicae Organum* **2** (2016).
- [46] C. C. J. ROOTHAAN, *Reviews of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [47] W. J. HEHRE, R. F. STEWART e J. A. POPLE, *The Journal of Chemical Physics* **51**, 2657 (1969).
- [48] W. J. HEHRE, R. DITCHFIELD e J. A. POPLE, *The Journal of Chemical Physics* **56**, 2257 (1972).
- [49] M. J. FRISCH, J. A. POPLE e J. S. BINKLEY, *The Journal of Chemical Physics* **80**, 3265 (1984).
- [50] P. HOHENBERG e W. KOHN, *Physical Review* **136**, B864 (1964).

- [51] W. KOHN e L. J. SHAM, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [52] Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 6908 (2004).
- [53] I. LEVINE, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 6 edição, 2009.
- [54] S. LOGAN, *Journal of Chemical Education* **59**, 279 (1982).
- [55] D. G. TRUHLAR e B. C. GARRETT, *Annual Review of Physical Chemistry* **35**, 159 (1984).
- [56] J. L. BAO e D. G. TRUHLAR, *Chemical Society Reviews* **46**, 7548 (2017).
- [57] D. G. TRUHLAR, A. D. ISAACSON, R. T. SKODJE e B. C. GARRETT, *The Journal of Physical Chemistry* **86**, 2252 (1982).
- [58] A. FERNÁNDEZ-RAMOS, J. A. MILLER, S. J. KLIPPENSTEIN e D. G. TRUHLAR, *Chemical Reviews* **106**, 4518 (2006).
- [59] D. G. TRUHLAR e B. C. GARRETT, *Accounts of Chemical Research* **13**, 440 (1980).
- [60] E. WIGNER, *Transactions of the Faraday Society* **34**, 29 (1938).
- [61] M. G. EVANS e M. POLANYI, *Transactions of the Faraday Society* **31**, 875 (1935).
- [62] D. MCQUARRIE, *Statistical Thermodynamics*, 1973.
- [63] D. A. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics*, Sterling Publishing Company, 2000.
- [64] S. J. BLUNDELL e K. M. BLUNDELL, *Concepts in Thermal Physics*, Oxford University Press on Demand, 2010.
- [65] A. MACZEK e A. MEIJER, *Statistical Thermodynamics*, Oxford University Press, 2017.
- [66] A. FERNANDEZ-RAMOS e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Chemical Physics* **114**, 1491 (2001).

- [67] Y. P. LIU, D. H. LU, A. GONZALEZ-LAFONT, D. G. TRUHLAR e B. C. GARRETT, *Journal of the American Chemical Society* **115**, 7806 (1993).
- [68] R. MEANA-PANEDA, D. G. TRUHLAR e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 6 (2010).
- [69] D. FERRO-COSTAS e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Frontiers in Chemistry* , 16 (2020).
- [70] D. FERRO-COSTAS, I. MOSQUERA-LOIS e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Journal of cheminformatics* **13**, 1 (2021).
- [71] D. FERRO-COSTAS e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *The Cathedral Package* (2021), <https://github.com/cathedralpkg/torsiflex>. Acessado: 24 Abril de 2022.
- [72] Y. ZHAO, N. E. SCHULTZ e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 364 (2006).
- [73] D. FERRO-COSTAS, M. N. D. CORDEIRO e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Physical Chemistry Chemical Physics* **24**, 3043 (2022).
- [74] D. FERRO-COSTAS, E. MARTÍNEZ-NÚÑEZ, J. RODRÍGUEZ-OTERO, E. CABALEIRO-LAGO, C. M. ESTÉVEZ, B. FERNÁNDEZ, A. FERNÁNDEZ-RAMOS e S. A. VÁZQUEZ, *The Journal of Physical Chemistry A* **122**, 4790 (2018).
- [75] W. SIEBRAND, Z. SMEDARCHINA, E. MARTÍNEZ-NÚÑEZ e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 22712 (2016).
- [76] M. O. PASSOS, I. A. LINS, M. F. VENÂNCIO e T. V. ALVES, *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 25414 (2021).
- [77] M. O. PASSOS, I. A. LINS e T. V. ALVES, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 14246 (2020).
- [78] L. SIMÓN-CARBALLIDO, T. V. ALVES, A. DYBALA-DEFRATYKA e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *The Journal of Physical Chemistry B* **120**, 1911 (2016).

- [79] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. V. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERTS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORTIZ, A. F. IZMAYLOV, J. L. SONNENBERG, D. WILLIAMS-YOUNG, F. DING, F. LIPPARINI, F. EGIDI, J. GOINGS, B. PENG, A. PETRONE, T. HENDERSON, D. RANASINGHE, V. G. ZAKRZEWSKI, J. GAO, N. REGA, G. ZHENG, W. LIANG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, K. THROSSELL, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. J. BEARPARK, J. J. HEYD, E. N. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, T. A. KEITH, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. P. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, J. M. MILLAM, M. KLENE, C. ADAMO, R. CAMMI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, O. FARKAS, J. B. FORESMAN e D. J. FOX, Gaussian 09 Revisão A.02, 2009.
- [80] I. ALECU, J. ZHENG, Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 2872 (2010).
- [81] H. ZHANG, X. ZHANG, D. G. TRUHLAR e X. XU, *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, 9033 (2017).
- [82] J. ZHENG, S. L. MIELKE, K. L. CLARKSON e D. G. TRUHLAR, *Computer Physics Communications* **183**, 1803 (2012).
- [83] M. PAGE e J. W. MCIVER JR, *The Journal of chemical physics* **88**, 922 (1988).
- [84] D. FERRO-COSTAS, D. G. TRUHLAR e A. FERNÁNDEZ-RAMOS, *Computer Physics Communications* **256**, 107457 (2020).
- [85] E. PAPAIAK, P. SEAL, X. XU e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Chemical Physics* **137**, 104314 (2012).
- [86] L. ZHANG e P. ZHANG, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 200 (2015).

- [87] J. ZHENG e D. G. TRUHLAR, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7782 (2010).