

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**FÍSICO-QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo teórico das reações de abstração e adição do radical  
hidroxila com o 2,5-dimetilfurano**

**Thanízia Ferraz Santos**

**2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
FÍSICO-QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO E ADIÇÃO  
DO RADICAL HIDROXILA COM O 2,5-DIMETILFURANO**

**THANÍZIA FERRAZ SANTOS**

*Sob a Orientação do Professor*

**Glauco Favilla Bauerfeldt**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química.

Seropédica, RJ  
Agosto de 2015

541.39

S237e

T

Santos, Thanízia Ferraz, 1990-

Estudo teórico das reações de  
abstração e adição do radical  
hidroxila com o 2,5-dimetilfurano /  
Thanízia Ferraz Santos - 2015.

61 f.: il.

Orientador:            Glauco           Favilla  
Bauerfeldt.

Dissertação           (mestrado)           -  
Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro, Curso de Pós-Graduação em  
Química.

Bibliografia: f. 57-61.

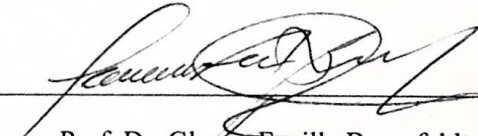
1. Reações químicas - Teses. 2.  
Biocombustíveis - Teses. 3. Combustão  
- Teses. 4. Físico-química - Teses. I.  
Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974-. II.  
Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em  
Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**FÍSICO-QUÍMICA**

**THANÍZIA FERRAZ SANTOS**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Físico-Química.

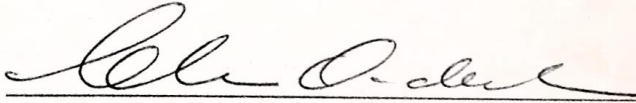
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/08/2015.



---

Prof. Dr. Glaúco Favilla Bauerfeldt (Orientador)

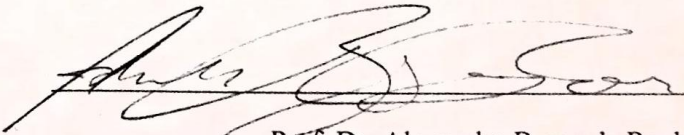
DEQUIM – ICE – UFRRJ



---

Prof. Dra. Clarissa Oliveira da Silva

DEQUIM – ICE – UFRRJ



---

Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha

DFQ – IQ – UFRJ

*Ao meu quarteto fantástico: Martha, Noelson, Yulo e Miguel*

*É de vocês a dedicatória,  
As linhas, as vírgulas, os pontos finais e todo o resto.*

*Pois sem vocês não haveria o verbo.*

*Amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus, pela presença em minha vida, enviando pessoas maravilhosas para o meu caminho.

Agradeço aos meus pais, Noelson e Martha, por todo amor, carinho e apoio. São mais de 7 anos de saudades, mas sempre soube que havia um colo para deitar quando me cansasse das responsabilidades de adulta e quisesse voltar a ser só uma garotinha por alguns momentos.

Agradeço ao meu orientador, Glauco, pelo incentivo, dedicação e compreensão nesses anos de convivência, especialmente a força que me deu nessa fase final. Muito obrigada por ter confiado a mim a realização deste trabalho, e espero que eu tenha sido digna dessa confiança.

Agradeço ao meu irmão, Yulo, meu companheiro de risadas. Quando era pequena pedi a Deus muitas vezes que me desse um irmãozinho, mas em vez disso ganhei um parceiro para toda vida.

Agradeço a família do meu noivo, especialmente sua mãe, Ângela, e seus tios, Lúcia e Éber, que inúmeras vezes me acolheram em suas casas com muito carinho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, por compartilharem seus conhecimentos e pelos momentos de descontração, tornando essa jornada mais fácil.

Agradeço ao meu amado Miguel, simplesmente por sua presença em minha vida. Muito obrigada, meu amor, por ser a minha grande aventura. Está só começando.

## RESUMO

SANTOS, Thanízia Ferraz. **Estudo teórico das reações de abstração e adição do radical hidroxila com o 2,5-dimetilfurano**. 2015. 61 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2015.

Neste trabalho, as superfícies de energia potencial para as reações do radical hidroxila (OH) com o 2,5-dimetilfurano (DMF) foram estudadas em detalhes, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade. Pontos estacionários como reagentes, complexos pré-barreira, estados de transição e produtos foram localizados por procedimentos de otimização de geometria, acompanhado do cálculo das frequências vibracionais, em níveis BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ. Cálculos *single point* a partir da metodologia *coupled-cluster* com simples e duplas excitações com tratamento perturbativo das triplas conectadas, CCSD(T), também foi explorado. Propriedades termodinâmicas de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs foram calculadas a 298,15 K através das equações da Termodinâmica Estatística. Os resultados sugerem mecanismos de adição diferentes, já que uma análise da superfície de energia potencial (SEP) em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ aponta para caminhos passando por um intermediário do tipo *pi*, enquanto em M06-2X/aug-cc-pVDZ o intermediário seria do tipo *sigma*. Na abstração, apenas a SEP obtida em M06-2X/aug-cc-pVDZ aponta para a formação de um intermediário pré-barreira. Coeficientes de velocidade foram determinados com base na Teoria do Estado de Transição Variacional, com auxílio do programa *kcvt*. O coeficiente CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ para o mecanismo que inclui a participação do  $\pi$ -PC é de  $k_{global} = 48,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , superestimado em relação ao coeficiente experimental em aproximadamente 4 vezes. Desvios dessa magnitude são esperados em cálculos teóricos, especialmente quando envolvem moléculas volumosas. Pode-se constatar que a adição de OH deve ser a principal rota de degradação para o furano e seus derivados durante o dia. Além disso, foi possível esclarecer o efeito da formação de intermediários pré-barreira nas reações entre DMF e o radical OH.

**Palavras-chave:** DMF, *ab initio*, reações de iniciação, combustão, biocombustíveis

## ABSTRACT

SANTOS, Thanízia Ferraz. **Theoretical study of abstraction and addition reactions of hydroxyl radical with 2,5-dimethylfuran.** 2015. 61 p. Dissertation (Master Science in Chemistry). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2015.

In this work, potential energy surfaces for the reactions of hydroxyl radical and 2,5-dimethylfuran were studied using the Density Functional Theory. The stationary points, such as reactants, pre-barrier complex, transition states and products were located at BHandHLYP/aug-cc-pVDZ and M06-2X-cc-pVDZ levels by geometry optimization, followed by the calculations of vibrational frequencies. *Single point* calculations using CCSD(T) were also explored. Thermodynamics properties of enthalpy, entropy and Gibbs free energies have been determined at 298,15 K within the conventional equations of Statistical Thermodynamics. The results suggest different addition mechanisms, since an analysis of the potential energy surface (PES) in BHandHLYP/aug-cc-pVDZ points to paths going through a *pi*-type intermediary, while in M06-2X/aug-cc-pVDZ the intermediary would have a *sigma*-type interaction. About the abstraction reactions, only the PES obtained in M06-2X/aug-cc-pVDZ level points to the formation of a pre-barrier complex. The rate coefficients have been determined on the basis of the Variational Transition State Theory, with the kcvt program. The coefficient obtained at CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ for the mechanism which includes the participation of  $\pi$ -PC is  $k_{global} = 48,4 \times 10^{-11}$ ,  $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , approximately 4 times higher than the experimental rate coefficient. Deviations of this magnitude are considered satisfactory in theoretical calculation of kinetic parameters. Addition of OH should be the main degradation pathway for furan and its derivatives, during daytime. Moreover, it was possible to clarify the effect of the formation of pre-barrier complexes in the reactions between DMF and OH radicals and propose rate coefficients in the high temperature region, which can be applied in combustion studies.

**Keywords:** DMF, *ab initio*, initiation reactions, combustion, biofuels.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema das reações estudadas	8
<b>Figura 2.</b> Localização de $s^*$ e minimização do fluxo de trajetórias.	15
<b>Figura 3.</b> Geometrias otimizadas dos pontos estacionários para a reação DMF + OH localizadas em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	18
<b>Figura 4.</b> Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, intermediário $\pi$ , estado de transição e produto) para a Reação 1, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	26
<b>Figura 5.</b> Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, intermediário $\pi$ , estado de transição e produto) para a Reação 2, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	26
<b>Figura 6.</b> Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, estado de transição e produto) para a Reação 3, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	28
<b>Figura 7.</b> Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, estado de transição e produto) para a Reação 4, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	28
<b>Figura 8</b> – Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, estado de transição e produto) para a Reação 3, em M06-2X/aug-cc-pVDZ.	29
<b>Figura 9.</b> Valor, em kcal mol <sup>-1</sup> , para a entalpia, H, obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para $k_{-1}$ , obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	35
<b>Figura 10.</b> Valor, em cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> , para a entropia, S, obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para $k_{-1}$ , em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	35
<b>Figura 11.</b> Valor, em kcal mol <sup>-1</sup> , para curva de potencial adiabático corrigida pela energia de ponto zero vibracional, obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para $k_{-1}$ , obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.	36
<b>Figura 12.</b> Valor, em kcal mol <sup>-1</sup> , para a entalpia, G, obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para $k_{-1}$ , obtidos em	36

BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

**Figura 13.** Valores, em kcal mol<sup>-1</sup>, para a entalpia, H, e energia livre de Gibbs, G, e em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, para a entropia, S, obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. A variação das propriedades H, S e G na adição à C3 está relacionada ao coeficiente  $k_2^1$ , enquanto à adição C2 se corresponde com  $k_2^2$ . 37

**Figura 14.** Valores, em kcal mol<sup>-1</sup>, para a entalpia, H, e energia livre de Gibbs, G, e em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, para a entropia, S. A variação das propriedades H, S e G na adição à C3 está relacionada ao coeficiente  $k_1'$ , enquanto à adição C2 se corresponde com  $k_2'$ , obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. 38

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Mudança nos ângulos internos dos pontos estacionários (intermediários pré-barreira, estados de transição e produtos) em relação à molécula de DMF, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. 19
- Tabela 2.** Energia eletrônica (hartrees), energia de ponto zero (kcal mol<sup>-1</sup>), entalpia (298 K, em hartrees), entropia (298 K, em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), energia livre de Gibbs (298 K, em hartrees), calculadas em níveis BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ para as espécies envolvidas nas reações. 20
- Tabela 3.** Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>), variações de entalpia (298 K, em kcal mol<sup>-1</sup>), de entropia (298 K, em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs (298 K, em kcal mol<sup>-1</sup>) em relação aos reagentes isolados para os pontos estacionários. 21
- Tabela 4.** Valor esperado para o parâmetro  $\langle S^2 \rangle$ , obtido para as moléculas de camada aberta. 23
- Tabela 5.** Correções *single point* para pontos estacionários da reação DMF + OH, em relação a energia dos reagentes. 31
- Tabela 6.** Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  (s<sup>-1</sup>)  $k'_1$ ,  $k'_2$  e  $k_{add}$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) calculadas em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ para o mecanismo com o  $\pi$ -PC, em diferentes temperaturas. 39
- Tabela 7.** Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  (s<sup>-1</sup>) e  $k'_1$ ,  $k'_2$  e  $k_{add}$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) calculados em nível M06-2X/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas. 40
- Tabela 8.** Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  (s<sup>-1</sup>) e  $k'_1$ ,  $k'_2$  e  $k_{add}$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) calculados em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas. 41
- Tabela 9.** Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  (s<sup>-1</sup>) e  $k'_1$ ,  $k'_2$  e  $k_{add}$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) calculados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ para o mecanismo com o  $\pi$ -PC, em diferentes temperaturas. 43
- Tabela 10.** Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  (cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> 44

$s^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $s^{-1}$ ) e  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas.

**Tabela 11.** Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $s^{-1}$ ) e  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculados em nível CCSD (T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas. 45

**Tabela 12.** Coeficientes de velocidade para as reações de abstração:  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_{abs}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculados em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06- 48 2X/aug-cc-pVDZ a diferentes temperaturas.

**Tabela 13.** Coeficientes de velocidade para as reações de abstração:  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_{abs}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculados em nível CCSD(T)/aug-cc- 49 pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ para diferentes temperaturas.

**Tabela 14.** Coeficientes de velocidade para a Reação 3 de abstração:  $k_{3(1)}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{3(-1)}$  e  $k_{3(2)}$  ( $s^{-1}$ ) e  $k_{abs}$  (em  $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), calculados em M06- 50 2X/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ para diferentes temperaturas.

**Tabela 15.** Contribuição, em porcentagem, de cada caminho de reação para o coeficiente de reação global entre DMF + OH, baseados nos coeficientes de 51 velocidade BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e o mecanismo com o  $\pi$ -PC.

**Tabela 16.** Contribuição, em porcentagem, de cada caminho de reação para o coeficiente de reação global entre DMF + OH, baseados nos coeficientes de 52 velocidade BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e o mecanismo com o  $\sigma$ -PC.

**Tabela 17.** Contribuição, em porcentagem, de cada caminho de reação para o coeficiente de reação global entre DMF + OH, baseados nos coeficientes de 53 velocidade M06-2X/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ, considerando a participação do  $\sigma$ -PC nas reações de adição e do PC-abs na Reação 3.

## LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

CCSD(T)	<i>Coupled Cluster</i> com excitaes simples e duplas, incluindo contribuio das triplas;
CVTST	Teoria de Estado de Transio variacional cannica;
EE	Energia Eletrnica;
EPZ	Energia de ponto zero vibracional;
DFT	Teoria do Funcional de Densidade;
DMF	2,5-dimetilfurano;
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> ;
HF	Hartree-Fock;
HMF	5-hidroximetilfurfural;
IRC	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
OH	Radical hidroxila;
SEP	Superfcie de energia potencial;
TST	Teoria de Estado de Transio.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO III - OBJETIVOS</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO IV - METODOLOGIA</b>	<b>8</b>
<b>4.1 Formulação do modelo</b>	<b>8</b>
<b>4.2 Métodos Computacionais</b>	<b>9</b>
<b>4.3 Fundamentos Teóricos</b>	<b>10</b>
4.3.1 Teoria do Funcional de Densidade	10
4.3.2 Superfícies de Energia Potencial	12
4.3.3 Teoria de Estado de Transição	13
<b>CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE I)</b>	<b>17</b>
<b>5.1 Propriedades Moleculares</b>	<b>17</b>
<b>5.2 Reações de Adição</b>	<b>23</b>
<b>5.3 Reações de Abstração</b>	<b>27</b>
<b>5.4 Cálculos <i>single points</i></b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE II)</b>	<b>33</b>
<b>6.1 Coeficientes de velocidade canônicos</b>	<b>33</b>
<b>CAPÍTULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE III)</b>	<b>51</b>
<b>7.1 Análise dos pontos estacionários e mecanismos propostos</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO VIII– CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>55</b>
<b>CAPÍTULO IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>57</b>

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A busca por novos combustíveis é fundamental para garantir o suprimento energético necessário para o contínuo desenvolvimento econômico, diminuindo a dependência dos combustíveis fósseis, estimulando o desenvolvimento de novas tecnologias mais sustentáveis ambiental e economicamente.

O interesse nos chamados biocombustíveis, obtidos a partir de fontes renováveis e abundantes, é crescente. Muitas moléculas podem ser produzidas a partir de biomassa, como alcoóis, ésteres e éteres, porém derivados de furano tem merecido especial atenção (SIRJEAN & FOURNET, 2013). Entre estes, o 2,5-dimetilfurano (DMF) pode desempenhar um papel importante como substituto da gasolina em um cenário energético futuro.

Estudos recentes indicam diversas vantagens do uso do 2,5-dimetilfurano em detrimento do etanol, biocombustível mundialmente mais consumido. Entre elas, destacam-se: maior densidade energética, maior ponto de ebulição e menor solubilidade em água, facilitando o seu transporte e armazenamento (JIAO *et al.*, 2009; SIMMIE & METCALFE, 2011; FRIESE *et al.*, 2012; TOGBÉ *et al.*, 2013)

Apesar de serem numerosos na literatura modelos cinéticos detalhados descrevendo a combustão de hidrocarbonetos, pouco se conhece sobre a combustão de espécies oxigenadas como furanos e alcoóis de cadeias maiores (SIMMIE & CURRAN, 2009).

Vale atentar também para o fato de que furanos podem ser formados pela reação do isopreno com o radical hidroxila (OH) e são emitidos diretamente para a atmosfera a partir da queima de combustíveis fósseis, lixo e biomassa, de forma que reações de DMF com o radical hidroxila em condições atmosféricas também são esperadas (FRANCISCO-MÁRQUEZ *et al.*, 2005).

Por este motivo, o estudo das reações de DMF com o radical hidroxila é importante tanto da perspectiva da química de combustões, haja vista que o OH é um importante agente oxidante em altas temperaturas e reações com esse radical são comumente chamadas de reações iniciadoras do mecanismo de combustão, quanto da química atmosférica.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A ocorrência natural de DMF na atmosfera, devido a emissões desencadeadas no processo de refino de petróleo e de liquefação e gaseificação de carvão, motivaram as primeiras investigações da cinética de decomposição feitas por Grela e colaboradores (1985) e Lifshitz e colaboradores (1998). Grela e colaboradores (1985) estudaram a pirólise do DMF em condições de pressão muito baixa (1 mTorr) com temperaturas variando entre 1050-1070 K. A análise da mistura de produtos com espectrografia de massas on-line detectou CO, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e água, sendo propostos dois caminhos reacionais. O rearranjo do DMF para 2,4-dimetilfurano e posterior decomposição deste via biradicais estaria associado a perda de CO e formação do radical C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>. A obtenção de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e água também estaria associada a formação de biradicais na abertura do anel de DMF, seguida por uma abstração interna de H pelo átomo de O e posterior desidratação. A decomposição térmica do DMF em um tubo de choque foi estudada por Lifshitz e colaboradores (1998), com temperaturas variando entre 1070-1370 K, sendo a análise da mistura final feita por cromatografia gasosa. A partir da análise dos produtos obtidos, os autores propuseram um mecanismo composto por 50 espécies e 180 reações elementares. Entre as principais conclusões reportadas, destacam-se a migração do grupo metila do átomo C2 para o C3, responsável pela obtenção de CO e de um biradical C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> - precursor de 4 isômeros estáveis de C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, e outra quebra unimolecular do anel resultando na produção de CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. Além das reações de decomposição unimolecular, também estão incluídas no modelo reações consecutivas com radicais livres.

O interesse no uso de DMF como combustível é mais recente. As tecnologias de produção de DMF ainda estão em um estágio inicial de desenvolvimento, descritas apenas em escala laboratorial. Porém, estudo recente promovido pelo Departamento de Energia americano apontou o 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), molécula precursora de DMF, como uma das 10 moléculas derivadas de biomassa com maior potencial para substituir derivados de petróleo na indústria química, de polímeros e de combustíveis, devido a sua aplicabilidade como intermediário em vários processos (BOZELL & PETERSEN, 2010).

Román-Leshkov e colaboradores (2007) desenvolveram um método de produção de 2,5-dimetilfurano a partir de soluções concentradas de frutose. O processo envolve a



desidratação de uma solução contendo frutose 30% p/p saturada com NaCl, obtendo como produto o 5-hidroximetilfurfural, com seletividade de 82%. O HMF é então extraído pela fase orgânica, utilizando-se como solvente o 1-butanol, e convertido em DMF pela hidrogenólise de ligações C-O sobre um catalisador de cobre-rutênio suportado em carbono ( $\text{Cu}_3\text{Ru}_1/\text{C}$ ), com um rendimento de 71%. A etapa de desidratação foi conduzida a 453 K sob a pressão total gerada pelos vapores dos componentes voláteis e o tempo de reação necessário para converter aproximadamente 75% da carga de frutose foi de 3 minutos. A etapa de hidrogenólise foi conduzida a 493 K e 6,8 bar de pressão de  $\text{H}_2$ . Os autores também estudaram a influência da catálise ácida na etapa de desidratação e uso de outros solventes, como 2-butanol e 1-hexanol. Essa rota catalítica permite transformar recursos renováveis, como biomassa, em um combustível de alta qualidade.

Estudos como o de Román-Leshkov e colaboradores (2007), apresentando um método simples de produção desse biocombustível, colocaram o DMF em uma posição de destaque como potencial combustível substituto.

Thananathanacon and Rauchfuss (2010) desenvolveram um método para a produção de DMF a partir de HMF em presença de um catalisador de Pd/C. Foi possível obter um alto rendimento em DMF (maior que 95%) a partir do aquecimento de uma solução de HMF, ácido fórmico e ácido sulfúrico em refluxo com tetra-hidrofurano (THF). Porém, é importante lembrar que ácido fórmico e ácido sulfúrico são altamente corrosivos e tóxicos, o que torna esse processo menos atrativo do ponto de vista ecológico-ambiental.

Zu e colaboradores (2014) também propuseram um método eficiente de produção de DMF a partir de HMF usando um catalisador metálico. Usando um catalisador de Ru/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (5% p/p), um rendimento de 93,4% em DMF foi alcançado sob condições relativamente moderadas de temperatura e pressão (130°C e 0,7 MPa, respectivamente), após 12 horas de reação. O catalisador apresentou boa reusabilidade, podendo ser usado 5 vezes sem que houvesse perda na sua atividade. O mesmo catalisador foi utilizado na produção de DMF a partir de frutose, atingindo um rendimento de 75,1%, indicando que o catalisador de Ru/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  também pode ser utilizado na conversão de biomassa em biocombustíveis.

Em um estudo mais recente, Yang e colaboradores (2015) buscaram encontrar um método catalítico mais barato para a conversão de HMF para DMF, usando metais

não-nobres. Uma conversão de 76% em DMF pode ser alcançada com o uso de Ni/CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a 130 °C e 1MPa. A capacidade de reutilização do catalisador também foi objeto de avaliação, e se manteve praticamente inalterada durante 6 ciclos completos de reação.

Desde o relato desses métodos promissores de produção, estudos experimentais e teóricos sobre combustão e pirólise do DMF têm crescido. Simmie e Metcalfe (2011) analisaram os principais caminhos de decomposição térmica do DMF usando métodos *ab initio*. Foram empregados os métodos compostos CBS-QB3, CBS-APNO, G3 e G3MP2B3 para o cálculo das energias dos reagentes, estados de transição e produtos, com o auxílio do programa Gaussian (versões G-03 e G-09). Cálculos de coeficientes de velocidade baseados na teoria do estado de transição canônica foram obtidos com a suíte de programas MultiWell-2010 e a incerteza associada a  $k$  é estimada em 50% na faixa entre 500-2000 K. Inúmeros caminhos de decomposição foram explorados, como os que envolvem abertura do anel de furano, reações de abstração de hidrogênio por diversos radicais e adição de hidrogênio. . Foram calculadas as energias de barreira para a abstração de hidrogênio pelo radical hidroxila para vários furanos mono e di-substituídos e os autores reportaram problemas de convergência, especialmente para localizar os estados de transição que levavam a formação de radicais furanil. No modelo proposto pelos autores, a cisão da ligação C-H do grupo metila e a formação de carbenos  $\alpha$  e  $\beta$  por uma mudança de H nas posições 3 e 2 são os principais caminhos de decomposição, mas os autores reconhecem a necessidade de estudos mais detalhados sobre a química de combustão das espécies intermediárias.

Sirjean e Fournet (2013) estudaram, em nível CBS-QB3, vários caminhos para a decomposição unimolecular do DMF em fase gasosa: quebra inicial da ligação C-H, abertura do anel com formação de um biradical e transferências de hidrogênio e do grupo metila envolvendo a formação de carbenos intermediários. Os resultados mostraram que a decomposição unimolecular do DMF acontece predominantemente por duas vias. Majoritariamente (aproximadamente 70%, a 1500 K e 1 bar), há a transferência de hidrogênio da posição 3 para a 2, levando a formação de um carbeno intermediário, que se rearranja para hexa-3,4-dien-2-ona. Já a cisão da ligação C-H aparece como o segundo caminho preferencial para a decomposição (cerca de 30%, a 1500 K e 1 bar).

Um estudo focado na química de combustão do 2,5-dimetilfurano foi conduzido por Togbé e colaboradores (2013). Duas chamas de DMF pré-misturado com argônio (50%) a baixa pressão, a saber, 20 e 40 mbar, foram estudadas. Um modelo cinético foi construído, contando com 1472 reações e 305 espécies envolvidas, e inúmeros canais de decomposição do DMF foram incluídos: iniciação unimolecular pela quebra de uma ligação C-C ou C-H no grupos metila, pela transferência de um átomo de hidrogênio ou do grupo metila e pela abertura do anel na ligação C-O; iniciação bimolecular com oxigênio, O<sub>2</sub>, ou entre duas moléculas de DMF; reações de iniciação de abstração de hidrogênio do grupo metila ou do anel e adição de hidrogênio ou do radical hidroxila nas duplas ligações e a posterior decomposição dos produtos formados. Na simulação a T=1101 K e conversão de 73% de DMF, o caminho de decomposição mais importante (~42%) foi a abstração de H por radicais H, OH, O e CH<sub>3</sub>, produzindo o radical 5-metil-2-furanilmetil, que finalmente se converteria nos produtos estáveis 1,3-ciclopentadieno e fenol. Uma comparação com os resultados dos experimentos de pirólise mostrou que o modelo foi satisfatório para estimar os rendimentos nessas espécies.

Sirjean e colaboradores (2013) propuseram um modelo cinético detalhado para a oxidação do DMF. A abstração de H pelo radical OH foi considerada crucial tanto nas simulações de pirólise quanto nas de oxidação e coeficientes de velocidade foram retirados do estudo *ab initio* de Simmie e Metcalfe (2011). Como nenhum dado teórico foi encontrado na literatura para as reações de adição, os coeficientes de velocidade para esse canal de decomposição foi considerado análogo ao da reação de furano + OH e os valores correspondentes foram retirados do trabalho de Atkinson e Arey (2003). Os resultados estão em bom acordo com as medidas de tempo de ignição em tubo de choque e o estudo da pirólise de DMF feito por Lifshitz e colaboradores (1998).

Reações de DMF com o radical OH também são esperadas em condições diferentes das de combustão, já que furanos e seus derivados são emitidos diretamente na atmosfera por evaporação, por ocasião da queima de combustíveis fósseis e podem ainda ser formados *in situ* a partir de isopreno (LUC-SY *et al.*, 2014; CABAÑAS *et al.*, 2005; FRANCISCO-MÁRQUEZ *et al.*, 2005). A rota de adição é preferível em condições atmosféricas, como mostrado por Zhang e colaboradores (2008) em seu estudo teórico da reação 3-metilfurano + OH.

Apesar da existência de importantes relatos a respeito das reações de iniciação do 2,5-dimetilfurano com o radical OH, estudos anteriores deixaram algumas lacunas

que este estudo pretende esclarecer. Para as reações de abstração pelo radical hidroxila, não foi considerada a formação de pré-complexos (SIMMIE & METCALFE, 2011), apesar da existência de intermediários ser recorrente nas reações de OH com alquifuranos, enquanto outros pesquisadores ignoraram a abstração do hidrogênio do anel de furano e a adição apenas acontecendo no carbono 2 (SOMERS *et al.*, 2013). Além disso, uma revisão detalhada na literatura mostrou a inexistência de coeficientes de velocidade teóricos para a reação de adição entre DMF e OH.

Neste trabalho de dissertação de mestrado almeja-se investigar a fundo essas reações com o radical hidroxila, considerando os possíveis caminhos de abstração e adição. Calculando-se os coeficientes de velocidade em ampla faixa de temperatura, será possível prever as temperaturas nas quais cada caminho de decomposição será relevante e a partir de quais temperaturas poderão ser desprezados.

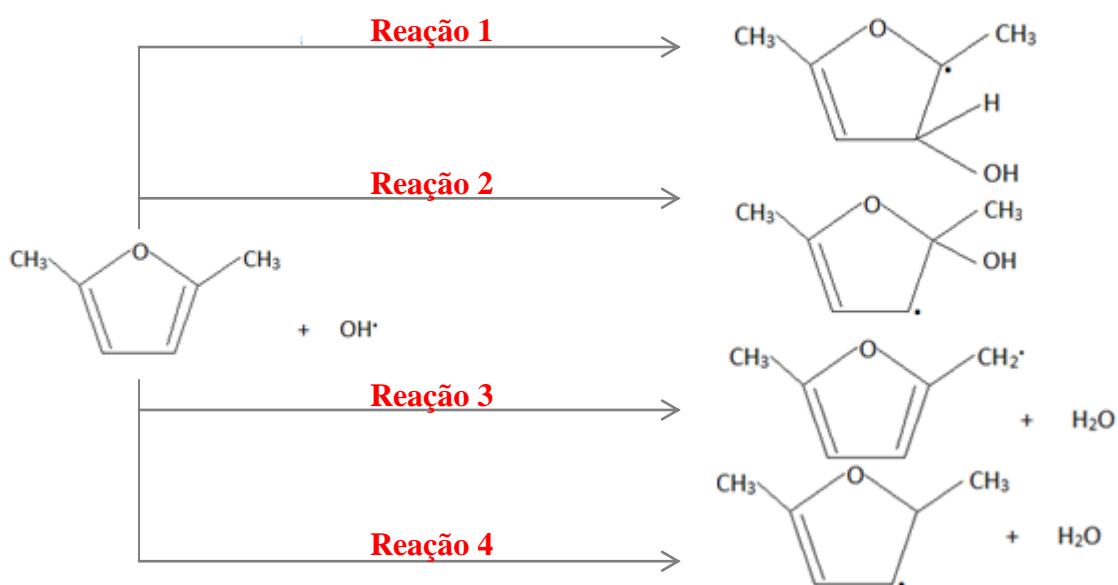
### **CAPÍTULO III - OBJETIVOS**

O objetivo desse trabalho envolve o cálculo teórico dos caminhos de reação de DMF com OH e a previsão dos coeficientes de velocidade, em ampla faixa de temperatura, para as vias de abstração de hidrogênio e adição de radicais hidroxila ao 2,5-dimetilfurano, a partir da teoria do estado de transição variacional canônica.

## CAPÍTULO IV – METODOLOGIA

### 4.1 Formulação do modelo

A Figura 1 apresenta um esquema das reações estudadas. As reações de adição de hidroxila estão indicadas nas Reações 1 e 2, que obtêm como produtos os radicais 2,5-dimetil-3-hidroxi-2-furanil (P1) e 2,5-dimetil-2-hidroxi-3-furanil (P2), respectivamente. A Reação 3 apresenta a abstração de um átomo de hidrogênio do grupo metila, obtendo como produtos o radical 2,5-dimetil-2-furanilmetil (P3) e água. A abstração de um átomo de hidrogênio do anel principal está indicada na Reação 4, cujos produtos são o radical 2,5-dimetil-3-furanil (P4) e água.



**Figura 1** – Esquema das reações estudadas

Algumas dessas etapas devem apresentar estados de transição fracamente estabilizados em relação aos reagentes isolados, como pode ser esperado a partir da análise da literatura de reações de adição de OH a compostos insaturados (BARBOSA *et al.*, 2014). Nessas condições, intermediários pré-barreira, ou pré-complexo, são esperados, de forma que cada reação deverá ser descrita por um submecanismo que contempla a formação reversível do pré-complexo seguida da etapa de conversão do pré-complexo nos radicais esperados como produtos para as reações de adição e abstração de OH ao DMF.

## 4.2 Métodos Computacionais

Os cálculos teóricos foram realizados com o pacote GAUSSIAN 09 (FRISCH *et al.*, 2009), baseados na Teoria de Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) (HOHENBERG & KOHN, 1964; KOHN & SHAM, 1965), usando os funcionais BHandHLYP (FRISCH *et al.*, 2009), baseados e M06-2X (ZHAO & TRUHLAR, 2007). A base utilizada nos cálculos foi a aug-cc-pVDZ (WOON & DUNNING, 1994). Cálculos single point em nível CCSD(T) também foram realizados. Geometrias foram otimizadas para os seguintes pontos estacionários: reagentes, estados de transição, intermediário pré-complexo e produtos. Cálculos de frequências vibracionais foram realizados para confirmar a natureza dos pontos estacionários: apenas frequências reais são esperadas para os mínimos locais e globais e uma única frequência imaginária deve ser observada no estado de transição, correspondente ao movimento da coordenada de reação (YOUNG, 2001). Partindo do ponto de sela, caminhos de menor energia foram descritos utilizando o método da coordenada de reação intrínseca, IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) (FUKUI, 1970; GONZALES & SCHLEGEL, 1990; BABOUL & SCHLEGEL, 1997). Para aquelas reações que se desenvolvem sem passar por pontos de sela (reações sem barreira) os caminhos de reação foram descritos por cálculos tipo *scan* rígido, fazendo-se crescer uma determinada coordenada interna cujo aumento conduz à reação química. Usando relações de termodinâmica estatística, a curva de potencial adiabático foi transformada em uma curva de energia livre de Gibbs para cada temperatura estudada. A função  $G=(s,t)$ , sendo  $s$  a coordenada de reação, foi maximizada analiticamente a fim de obter o valor de  $s$  que corresponde a localização do estado de transição. Propriedades moleculares do estado de transição foram então usadas como input para a equação de Eyring (STEINFELD *et al.*, 1998), obtendo coeficientes de velocidade variacionais canônicos baseados na teoria de estado de transição variacional (coeficientes CVTST) para faixa de temperaturas de 200-1000 K, com auxílio do programa *kcvt* (OLIVEIRA & BAUERFELDT, 2012).

## 4.3 Fundamentos Teóricos

### 4.3.1 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) fornece uma rota alternativa aos métodos *ab initio* de alta acurácia, e tem sido largamente utilizada em publicações recentes, pois exigem menos recursos computacionais e pode ser usada em cálculos com moléculas pesadas.

Nos métodos que utilizam a DFT, a energia da molécula é determinada a partir da densidade eletrônica, dispensando o uso da função de onda, a partir da ideia de Hohenburg e Kohn (1964). Kohn e Sham (1965) formularam uma aplicação prática dessa teoria, desenvolvendo um método de estrutura similar ao método de Hartree-Fock (HF) (MUELLER, 2002).

Funções de base matematicamente semelhantes aos orbitais HF são usadas para descrever a densidade eletrônica, e um determinante é formado a partir dessas funções, chamadas de orbitais de Kohn-Sham. A densidade eletrônica do determinante de orbitais é usada para calcular a energia da molécula – apenas a energia eletrônica do estado fundamental é encontrada. Nos cálculos HF, a energia do sistema,  $E^{HF}$ , é calculada da seguinte forma:

$$E^{HF} = E^{core} + E^{nuclear} + E^{Coulomb} + E^{troca} \quad (1)$$

em que  $E^{core}$  é o termo de energia de um único elétron,  $E^{nuclear}$  é a repulsão nuclear em uma dada configuração nuclear,  $E^{Coulomb}$  contabiliza a repulsão entre os elétrons. O termo  $E^{troca}$  contabiliza a interação entre elétrons de mesmo spin. Nos modelos DFT, a energia é calculada levando-se em consideração os termos de energia de core, nuclear e de Coulomb, como exibido abaixo:

$$E^{DFT} = E^{core} + E^{nuclear} + E^{Coulomb} + E_{(\rho)}^{troca} \quad (2)$$

Um funcional de densidade – funcional é a função de uma função, nesse caso a densidade eletrônica – é então usado para obter a energia para a densidade eletrônica, embora uma expressão fundamental do funcional não seja conhecida.



Funcionais mais simples utilizam apenas um termo de densidade eletrônica, os chamados métodos  $X\alpha$ . Com a introdução de termos de correlação eletrônica, baseada apenas na densidade eletrônica, como nos métodos de aproximação de densidade local (LDA) e densidade de spin local (LSDA), os resultados obtidos passam a ser mais refinados (YOUNG, 2011).

Métodos que utilizam, além da densidade eletrônica, o gradiente – os chamados métodos de gradiente-corrigido ou de aproximação de gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), e outros que combinam funcionais com partes de um cálculo HF – os chamados métodos híbridos, são em geral mais complexos e computacionalmente exigentes, porém geram resultados mais precisos (YOUNG, 2011).

Este trabalho utiliza os funcionais BHandHLYP (Becke-Half-and-Half-LYP) e M06-2X, dois métodos híbridos. Os métodos híbridos combinam termos de energia de troca calculados de forma exata – como em cálculos do tipo Hartree-Fock, com energias obtidas em outros métodos DFT para melhorar a performance do cálculo.

O funcional BHandHLYP usa uma proporção 1:1 de energias exatas e DFT:

$$E_{(\rho)}^{troca} = 0,5 \times E^{troca} (HF) + 0,5 \times E^{troca} (B88) + E^{cor} (LYP) \quad (3)$$

em que  $E^{troca} (HF)$  é a energia de troca obtida no método HF,  $E^{troca} (B88)$  é a energia obtida com funcional de troca GGA de Becke e  $E^{cor} (LYP)$  é a energia obtida com o funcional de correlação GGA de Lee, Yang and Parr.

O funcional M06-2X é um funcional altamente não-localizado com o dobro do termo de troca em relação ao original M06, parametrizado apenas para não-metais.

#### 4.3.2 Superfície de Energia Potencial

A superfície de energia potencial geralmente é construída com base na aproximação de Born-Oppenheimer de separação do movimento nuclear e eletrônico. Dessa forma, a função de onda total do sistema pode ser escrita como um produto entre uma função eletrônica e uma nuclear, que define uma superfície de energia potencial. Uma SEP diferente é então definida para cada estado eletrônico possível (STEINFELD *et al.*, 1998).

Um sistema de  $N$  átomos pode ser definido por  $3N$  coordenadas cartesianas,  $x$ ,  $y$  e  $z$  para cada átomo. Desconsiderando as coordenadas de centro de massa relativas às rotações e translações, uma SEP será função de  $3N-6$  ou  $3N-5$  coordenadas independentes, para moléculas não lineares e lineares, respectivamente. À medida que a reação química acontece, as coordenadas nucleares da estrutura típica do reagente gradativamente mudam até que a conformação do produto seja alcançada, e a SEP fornece a variação de energia potencial nesse processo (STEINFELD *et al.*, 1998).

Os pontos de interesse em uma superfície de energia potencial são os chamados pontos estacionários. Um ponto estacionário em uma SEP é um ponto em que a primeira derivada da energia potencial em relação a cada coordenada interna é zero:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0 \quad (4)$$

em que  $q_1, q_2, \dots, q_n$  representam as coordenadas internas das quais a energia potencial,  $E$ , é função.

Pontos estacionários que correspondem a moléculas estáveis e quase-estáveis, como reagentes, produtos e intermediários, são mínimos locais ou globais de energia, de forma que cada um ocupa o ponto de energia mais baixo em sua respectiva região da SEP, e cada ligeira alteração na geometria aumenta a energia. Por representarem pontos de mínimo, a segunda derivada da energia potencial é maior do que zero:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0 \quad (5)$$

Usando um modelo harmônico na descrição da ligação química, a derivada segunda da energia positiva indica que as constantes de força associadas a cada ligação também o são. Como resultado, as frequências vibracionais esperadas para os pontos estacionários são reais, como demonstrado abaixo:

$$E = \frac{kx^2}{2} \text{ (Aproximação Harmônica)} \quad (6)$$

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = k \text{ (Constante de força)} \quad (7)$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (Frequência vibracional)} \quad (8)$$

O ponto de sela de uma SEP difere dos outros pontos estacionários, pois representa um máximo na coordenada de reação e um mínimo em todas as outras coordenadas. Matematicamente falando, em um ponto de sela a segunda derivada é maior que zero em todas as coordenadas internas com exceção da coordenada de reação, onde é menor do que zero:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} < 0 \quad (9)$$

A derivada segunda negativa na coordenada de reação implica que a constante de força associada a esse movimento é negativa e, portanto, a frequência vibracional é imaginária, dando ao ponto de sela uma característica única (STEINFELD *et al.*, 1998).

#### 4.3.3 Teoria do Estado de Transição

Assume-se que a reação segue o caminho de menor energia desde os reagentes até os produtos, passando pelo estado de transição. O estado de transição é uma configuração intermediária entre reagentes e produtos, caracterizado como um ponto de sela de primeira ordem que possui apenas uma frequência imaginária. É importante frisar que um ponto de sela com mais de uma frequência imaginária não é um estado de transição.

O estado de transição estaria então localizado em um ponto de máximo da superfície de energia potencial, exatamente no ponto de sela. A ideia básica por trás da Teoria de Estado de Transição (TST, do inglês *Transition State Theory*), desenvolvida nos anos 30 por Pelzer, Wigner, Evans, M. Polanyi, e Eyring, e largamente aplicada por Eyring e colaboradores, seria a de que nesse ponto, hipoteticamente, existe uma barreira que separa as regiões de reagentes e produtos (STEINFELD *et al.*, 1998). No contexto de um cálculo IRC, a energia eletrônica é calculada em função da coordenada de reação,  $s$ , e são atribuídos valores negativos de coordenada de reação à região dos reagentes ( $s <$

0) e positivos na região dos produtos ( $s > 0$ ), enquanto a superfície divisória estaria localizada no valor de coordenada de reação  $s=0$ , atribuído ao ponto de sela.

A TST assume que todas as supermoléculas que cruzam a superfície divisória tornam-se produtos. Além desta hipótese, duas aproximações fundamentais são usadas, a saber: (1) aproximação de Born-Oppenheimer, que separa os movimentos nuclear e eletrônico; (2) as moléculas dos reagentes mostram perfil de distribuição de acordo com Maxwell-Boltzmann. Outras consideração ou restrições que sustentam a formulação da Teoria de Estado de Transição são: (3) no estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação é separável dos demais graus de liberdade e deve ser tratado como uma translação clássica; (4) é válida a aproximação de quase-equilíbrio entre as moléculas reagentes e o estado de transição (STEINFELD *et al.*, 1998).

A equação da Teoria de Estado de Transição, também conhecida como Equação de Eyring, é apresentada a seguir:

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^{\text{reagente}}} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} \quad (10)$$

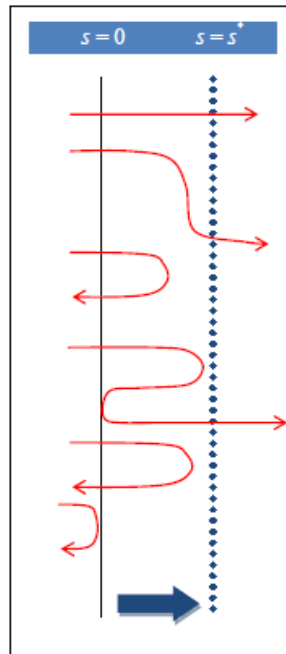
onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Planck,  $R$  é a constante dos gases e  $T$ , a temperatura.  $Q^\ddagger$  e  $Q^{\text{reagente}}$  são as funções de partição de estado de transição e de reagentes, respectivamente.  $\Delta E^0$  é a diferença de energia entre estado de transição e reagentes, corrigida pela energia de ponto zero vibracional.

A partir da ideia apresentada no 4º postulado, é possível interpretar a equação TST em termos da termodinâmica, relacionando a constante de velocidade com a energia livre de Gibbs de ativação, para reações unimoleculares, através da Equação 11.

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G(T)}{RT}} \quad (11)$$

A hipersuperfície divisora das regiões de reagentes e produtos pode ser movida a um novo ponto, ao longo da coordenada de reação  $s$ , para garantir o não retorno das trajetórias citado no 3º postulado. Nesse ponto de recruzamento mínimo, diferente de  $s = 0$ , garante-se que o fluxo de trajetórias nos dois sentidos volta a ser igual, restabelecendo a condição de quase-equilíbrio entre estado de transição e reagentes.

Para que exista um número mínimo de cruzamentos através da superfície divisória, assume-se que o estado de transição esteja localizado em um ponto qualquer  $s = s^*$ , com  $s^* \neq 0$ , em vez de localizado no ponto de sela, como considerado inicialmente, estando assim ilustrado na Figura 2. Isso torna o valor do coeficiente de velocidade previsto variacionalmente menor que o convencional.



**Figura 2** - Localização de  $s^*$  e minimização do fluxo de trajetórias.

A função termodinâmica satisfatória para obter a condição de mínimo recruzamento e restabelecimento do equilíbrio é a energia livre de Gibbs ( $\Delta G \equiv \Delta G(T, P, n)$ ), obtida através de formulações avaliadas no *ensemble* canônico, donde se tem funções de partição definidas por  $q \equiv q(T, V)$ , a energia interna definida como  $U \equiv U(T, V, n)$  e a entropia, como  $S \equiv S(U, V, n)$ . A entalpia é descrita através da definição  $H = U + PV$  e a energia livre de Gibbs é definida por  $G = H - TS$ . Na formulação da função de energia livre de Gibbs, é ainda adicionada uma dependência com a coordenada de reação, e  $P$  e  $N$  são mantidos constantes:  $\Delta G \equiv \Delta G(s, T)$ . Dessa forma, uma coordenada de reação em termos da energia eletrônica pode ser transformada em um potencial  $\Delta G$ , escrito como função de  $s$  e  $T$ . Para cada temperatura  $T$ , faz-se variar  $\Delta G$  ao longo de  $s$ , com o objetivo de encontrar o valor máximo para  $\Delta G$ ,  $\Delta G^{\neq, \text{máx}}(s^*, T)$ , no qual o valor da coordenada de reação,  $s = s^*$ , mostra a localização do estado de transição na

hipersuperfície de energia potencial. Nesse ponto, em que o fluxo das trajetórias que partem da região dos reagentes através da superfície divisória é mínimo e não são observados recruzamentos, o valor da coordenada de reação geralmente é diferente de zero (TRUHLAR & GARRETT, 1984). Com a maximização de  $\Delta G$ , o coeficiente de velocidade será uma quantidade mínima.

Assim, as constantes de velocidade variacionais canônicas serão calculadas substituindo  $\Delta G^\ddagger(T)$  na expressão convencional da Teoria de Estado de Transição por  $\Delta G^{\ddagger, \text{máx}}(s^*, T)$ :

$$k^{CVTST}(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger, \text{máx}}}{RT}} \quad (12)$$

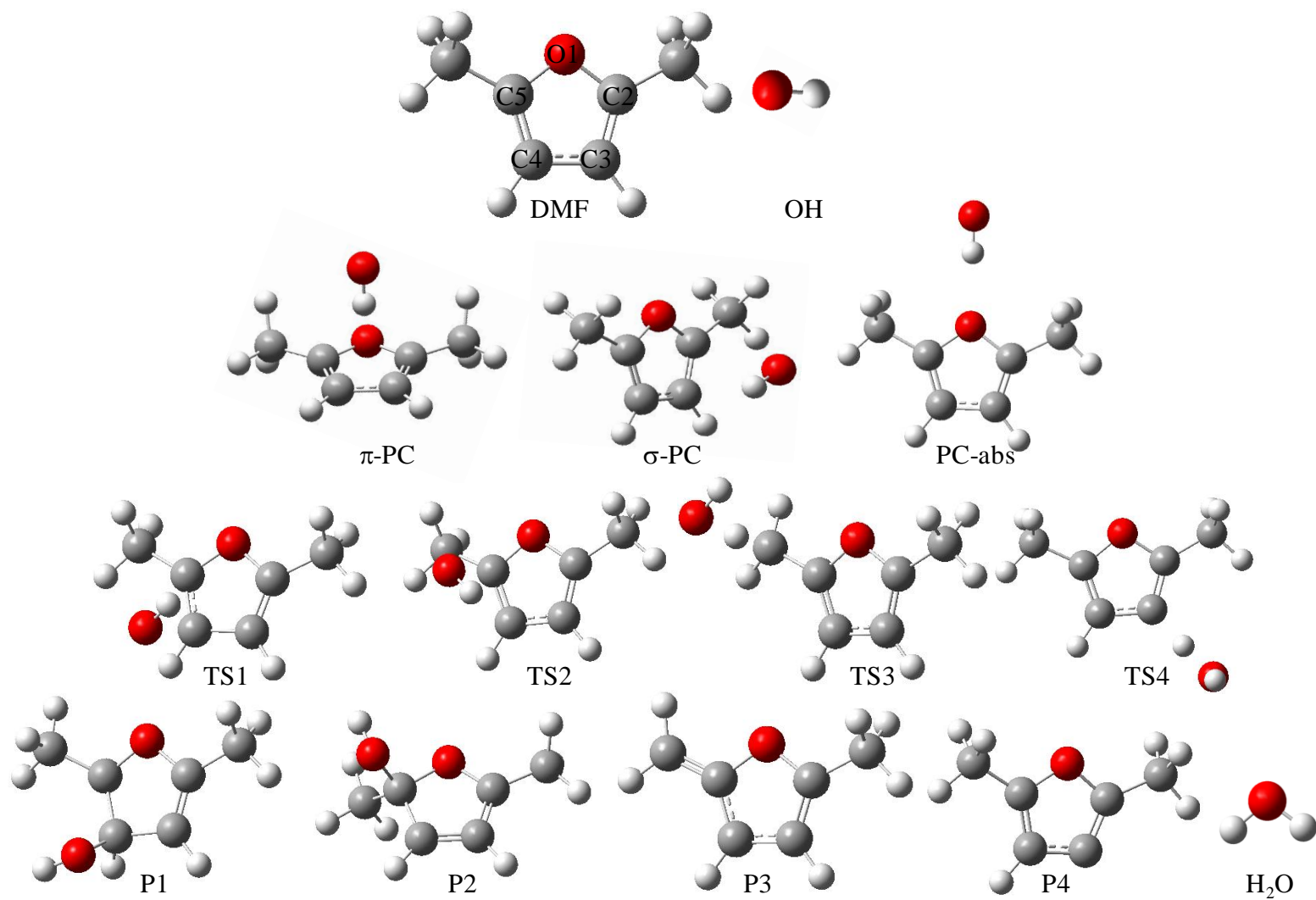
## CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE I)

Cálculos de estrutura eletrônica e propriedades moleculares para os pontos estacionários nos caminhos de reação de adição e abstração foram efetuados, sendo apresentados abaixo os principais resultados. As estruturas otimizadas em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ para reagentes, intermediários pré-barreira, pontos de sela e produtos estão exibidas na Figura 3. Na Figura 3 e ao longo de todo o texto, o padrão convencional de cores foi adotado para a representação dos núcleos: carbono, cinza; hidrogênio, branco; oxigênio, vermelho.

### 5.1 Propriedades Moleculares

Mudanças na geometria do anel de furano foram observadas ao longo da coordenada de reação. A Tabela 1 exibe a variação nos ângulos internos nos pontos estacionários obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. A variação angular é dada em graus e os ângulos estão identificados pelos átomos de carbono ou de oxigênio envolvidos na ligação. Idêntica análise foi feita com as geometrias obtidas em M06-2X/aug-cc-pVDZ e resultado muito semelhante foi encontrado, sendo que a diferença entre os resultados obtidos com os dois funcionais não ultrapassou 0,33°.

Pequenas mudanças são observadas na geometria do anel de furano na formação dos intermediários pré-barreira, denotados como  $\pi$ -PC,  $\sigma$ -PC e PC-abs. Já para os estados de transição TS1 e TS2, uma ligeira mudança pode ser observada nos ângulos envolvidos na formação do radical furanil, a saber, O1-C2-C3 e C2-C3-C4, respectivamente. O mesmo ocorre com TS4, em que mudanças são observadas em 3 ângulos, ficando a alteração mais acentuada em P4. Em TS3, intermediário da abstração de um átomo de hidrogênio do grupo metila, o anel de furano permanece praticamente inalterado, mas uma ligeira mudança é observada em P3 no ângulo O1-C2-C3, já que C2 está diretamente ligado ao grupo CH<sub>2</sub>. Porém, nas geometrias dos produtos P1 e P2 ocorrem alterações em praticamente todos os ângulos, sendo que as maiores alterações são nos ângulos envolvidos na formação do radical, que se fecham em cerca de 6° em relação à molécula de DMF.



**Figura 3** – Geometrias otimizadas dos pontos estacionários para a reação DMF + OH localizadas em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



**Tabela 1** – Mudança nos ângulos internos dos pontos estacionários (intermediários pré-barreira, estados de transição e produtos) em relação a molécula de DMF, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

Espécies	Variação no ângulo interno (graus)				
	O1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-C5	C4-C5-O1	C5-O1-C2
$\sigma$ -PC	-0,19	-0,04	-0,05	0,02	0,25
$\pi$ -PC	-0,08	-0,05	-0,05	-0,08	0,27
PC-abs	-0,37	0,29	0,29	-0,37	0,16
TS1	0,23	-1,44	0,50	0,69	-0,24
TS2	-0,77	0,09	0,00	0,20	0,39
TS3	-0,30	0,11	0,04	0,14	0,01
TS4	-1,68	2,29	-1,55	0,55	0,38
P1	0,21	-6,18	2,66	3,16	-0,79
P2	-6,11	1,43	2,12	1,48	0,97
P3	-1,69	0,33	0,60	0,56	0,20
P4	-2,53	3,48	-2,24	0,91	0,39

Distâncias de ligação nos pontos estacionários, ângulos e diedros entre os fragmentos “DMF” e “OH” nas estruturas de intermediários, estados de transição e produtos também foram objeto de análise, a fim de complementar as informações apresentadas na Tabela 1. Distâncias de ligação permaneceram praticamente inalteradas, quando comparamos as geometrias de uma mesma molécula obtidas em diferentes níveis de cálculo. As mudanças são mais evidentes quando comparamos moléculas de diferentes pontos estacionários, sendo que a coordenada interna com maior variação é a distância O-C, entre o fragmentos “DMF” e “OH”, acompanhadas dos ângulos e diedros associados a ela. Por exemplo, a variação no ângulo O2-C2-O1 - em que O2 é o átomo de oxigênio do fragmento de hidroxila e C2 e O1 seguem nomenclatura adotada na Figura 3 - entre o  $\sigma$ -PC e TS1 foi de  $-15,86^\circ$  e  $-10,97^\circ$ , em M06-2X/aug-cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, respectivamente. Já a variação no mesmo ângulo entre as estruturas de PC-abs e TS3 foi de  $11,62^\circ$  e  $10,39^\circ$ , em M06-2X/aug-cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, respectivamente.

Valores absolutos de energia eletrônica (EE) e energia de ponto zero vibracional (EPZ) à 0 K, e de entalpia (H), entropia (S) e energia livre de Gibbs (G) à 298 K, obtidos em níveis BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ para todas as espécies envolvidas nas reações (reagentes, produtos, intermediários e estados de transição) são exibidos na Tabela 2.

**Tabela 2** - Energia eletrônica (hartrees), energia de ponto zero (kcal mol<sup>-1</sup>), entalpia (298 K, em hartrees), entropia (298 K, em cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), energia livre de Gibbs (298 K, em hartrees) calculadas em níveis BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ para as espécies envolvidas nas reações.

Espécies	BHandHLYP/aug-cc-pVDZ					M06-2X/aug-cc-pVDZ				
	EE (Hartrees)	EPZ (kcal mol <sup>-1</sup> )	H <sup>298 K</sup> (Hartrees)	S <sup>298 K</sup> ( cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	G <sup>298 K</sup> (Hartrees)	EE (Hartrees)	EPZ (kcal mol <sup>-1</sup> )	H <sup>298 K</sup> (Hartrees)	S <sup>298 K</sup> ( cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	G <sup>298 K</sup> (Hartrees)
DMF	-308,511614	80,96	-308,374878	80,52	-308,413137	79,08	-308,571766	-308,437893	80,99	-308,476375
OH	-75,71732	5,52	-75,705214	42,54	-75,725428	5,37	-75,714433	-75,702567	42,58	-75,722799
σ-PC	-384,234527	87,83	-384,083681	98,68	-384,130569	85,59	-384,295738	-384,149783	98,19	-384,196436
π-PC	-384,234878	87,43	-384,084361	102,62	-384,133119	85,89	-384,297545	-384,149070	95,07	-384,194240
PC-abs	-384,2361941	87,95	-384,085343	100,96	-384,133312	85,76	-384,294232	-384,146637	102,12	-384,195158
TS1	-384,228127	88,19	-384,077768	92,63	-384,121779	86,12	-384,292287	-384,145094	93,08	-384,189321
TS2	-384,233687	88,10	-384,083628	91,18	-384,126948	85,98	-384,297041	-384,150091	92,57	-384,194075
TS3	-384,223547	84,90	-384,078258	96,41	-384,124068	83,51	-384,285547	-384,142408	95,85	-384,187949
TS4	-384,206545	84,35	-384,061876	95,08	-384,107051	82,33	-384,274027	-384,132353	96,39	-384,178148
P1	-384,254855	90,02	-384,101868	90,62	-384,144924	87,79	-384,319734	-384,170120	91,30	-384,213498
P2	-384,282537	89,72	-384,130390	88,29	-384,172340	87,58	-384,346855	-384,197956	89,01	-384,240247
P3	-307,872949	72,21	-307,750524	79,87	-307,788473	70,59	-307,926651	-307,806673	80,39	-307,844870
P4	-307,817400	72,91	-307,693486	81,96	-307,732430	71,26	-307,877037	-307,755623	82,52	-307,794830
H <sub>2</sub> O	-76,401640	13,88	-76,375740	45,03	-76,397134	13,51	-76,408640	-76,383338	45,09	-76,404762

**Tabela 3** - Energias relativas (em kcal mol<sup>-1</sup>), variações de entalpia (298 K, em kcal mol<sup>-1</sup>), de entropia (298 K, em cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs (298 K, em kcal mol<sup>-1</sup>) em relação aos reagentes isolados para os pontos estacionários.

Espécies	BHandHLYP/aug-cc-pVDZ					M06-2X/aug-cc-pVDZ				
	$\Delta E^a$	$\Delta E^{0b}$	$\Delta H^{298 K}$	$\Delta S^{298 K}$	$\Delta G^{298 K}$	$\Delta E^a$	$\Delta E^{0b}$	$\Delta H^{298 K}$	$\Delta S^{298 K}$	$\Delta G^{298 K}$
	(kcal mol <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )	(cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )	(cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )
Reagentes - DMF + OH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sigma$ -PC	-3,51	-2,16	-2,25	-24,38	5,02	-7,12	-5,68	-5,85	-25,39	1,72
$\pi$ -PC <sup>c</sup>	-3,73	-2,78	-2,68	-20,44	3,42	-5,99	-4,85	-5,40	-28,51	3,10
PC-abs	-4,56	-3,09	-3,30	-22,10	3,30	-5,04	-3,73	-3,88	-21,46	2,52
TS1	0,51	2,22	1,46	-30,43	10,53	-3,82	-2,16	-2,91	-30,49	6,18
TS2	-2,98	-1,37	-2,22	-31,88	7,29	-6,80	-5,27	-6,04	-31,00	3,20
TS3	3,38	1,80	1,15	-26,65	9,10	0,41	-0,54	-1,22	-27,73	7,04
TS4	14,05	11,92	11,43	-27,98	19,78	7,64	5,52	5,09	-27,19	13,19
P1	-16,27	-12,73	-13,66	-32,44	-3,99	-21,04	-17,70	-18,61	-32,28	-8,99
P2	-33,64	-30,40	-31,56	-34,77	-21,19	-38,06	-34,94	-36,08	-34,57	-25,77
P3 + H2O	-28,65	-29,04	-28,97	1,84	-29,52	-30,81	-31,16	-31,09	1,91	-31,66
P4 + H2O	6,21	6,52	6,82	3,93	5,65	0,33	0,64	0,94	4,03	-0,26

<sup>a</sup> : Energias relativas a 0 K

<sup>b</sup> : Energias relativas a 0 K, corrigidas pelas energias vibracionais de ponto zero

<sup>c</sup> : Ponto estacionário apresenta uma frequência imaginária, em M06-2X/aug-cc-pVDZ

Energias relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), diferenças de entalpia ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), entropia ( $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e energia livre de Gibbs ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) em relação aos reagentes isolados estão apresentadas na Tabela 3.

Comparando os resultados obtidos com os dois funcionais, é interessante observar que mesmo sendo relativamente sutis as mudanças nas estruturas dos pontos estacionários, a variação na energia é considerável. Enquanto para o PC-abs há uma ligeira estabilização no cálculo M06-2X, os pré-complexos  $\sigma$  e  $\pi$  são estabilizados em  $3,61 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $2,26 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente, como mostrado pelas energias relativas. Além disso, esses resultados sugerem mecanismos diferentes, já que uma análise da SEP em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ aponta para mecanismos passando pelo  $\pi$ -PC, enquanto em M06-2X/aug-cc-pVDZ o intermediário seria o  $\sigma$ -PC, o que será discutido em mais detalhes nas seções subsequentes.

A análise em conjunto da Tabela 3 (energias relativas) e da Figura 3 (a partir da semelhança na geometria) permite inferir que os pré-complexos  $\sigma$  e  $\pi$  podem ser intermediários nas reações de adição. Um ponto de divergência entre os resultados obtidos com os dois funcionais diz respeito ao papel do PC-abs no mecanismo da Reação 3: enquanto a energia relativa do TS3 em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ possa sugerir uma etapa única, sem participação de intermediários, em M06-2X/aug-cc-pVDZ o PC-abs poderia se configurar em um potencial intermediário pré-barreira. Já a reação 4, envolvendo a abstração de um hidrogênio do anel de furano, por possuir elevada barreira energética, se desenvolveria por uma etapa única.

Um ponto sensível nos resultados M06-2X/aug-cc-pVDZ é o fato de não ter sido possível localizar um intermediário  $\pi$  com todas as frequências reais, mesmo após inúmeras tentativas.

Outra importante observação é que os valores de  $\Delta H^{298 \text{ K}}$ ,  $\Delta S^{298 \text{ K}}$  e  $\Delta G^{298 \text{ K}}$  em ambos os níveis de cálculo sugerem que o canal de formação do produto da Reação 2 é o mais favorecido. Isso pode ser inferido avaliando-se as propriedades para os produtos isoladamente e também se comparando os valores de  $\Delta H^{298 \text{ K}}$  para o estado de transição da Reação 2 e para os pré-complexos  $\pi$  e  $\sigma$ , sugerindo que TS2 seria atingido antes do estado de transição para a reação de adição a C3, TS1, que está em um nível de energia mais elevado. Para a abstração de hidrogênio, é possível notar que a abstração de um hidrogênio do grupo metila é largamente favorecida por aspectos termodinâmicos, visto

que a barreira energética que deve ser superada para formação de TS4 é significativamente mais elevada. Espera-se que esses resultados reflitam em coeficientes de velocidade maiores para a Reação 3, de forma que ela tenha mais impacto sobre o coeficiente global de abstração.

Para garantir a qualidade do cálculo DFT nos cálculos de camadas abertas, a contaminação de spin também foi monitorada. A avaliação da contaminação de spin pode ser feita pela inspeção do parâmetro esperado do spin total,  $\langle S^2 \rangle$ . Caso a contaminação de spin seja nula, o valor de  $\langle S^2 \rangle$  deverá ser igual ao valor de  $s(s + 1)$ , em que  $s$  é o número de *spin* da partícula. Para moléculas de estado de spin dublete,  $s = 1/2$ , logo  $\langle S^2 \rangle$  não deve se distanciar de 0,75. Como mostrado na Tabela 4, a maior contaminação de spin não ultrapassou 10%, assegurando a qualidade do cálculo DFT em relação a esta propriedade.

**Tabela 4** – Valor esperado para o parâmetro  $\langle S^2 \rangle$ , obtido para as moléculas de camada aberta.

Espécies	$\langle S^2 \rangle$	
	BHandHLYP/aug-cc-pVDZ	M06-2X/aug-cc-pVDZ
OH	0,753	0,753
$\sigma$ -PC	0,758	0,756
$\pi$ -PC	0,753	0,754
PC-abs	0,753	0,753
TS1	0,801	0,768
TS2	0,792	0,763
TS3	0,780	0,760
TS4	0,769	0,760
P1	0,756	0,755
P2	0,799	0,770
P3	0,821	0,776
P4	0,764	0,761

## 5.2 Reações de adição

Existem duas reações de adição de OH possíveis na ligação  $\pi$  da molécula de DMF, a saber: a adição em C3 (ou C4) ou a adição em C2 (ou C5), através dos pontos de sela denotados como TS1 e TS2, respectivamente, os quais estão diretamente ligados

aos produtos P1 e P2. Como mencionado anteriormente, não há outros estudos teóricos disponíveis na literatura para a reação de adição entre o radical OH e DMF, então comparações são feitas entre os resultados obtidos para o DMF e outros resultados adicionais encontrados na literatura para outros furanos substituídos, quando tais comparações são possíveis e razoáveis.

Nossos resultados estão de acordo com a forte expectativa encontrada na literatura que a adição de OH à moléculas insaturadas ocorre através de um complexo pré-barreira, um intermediário estabilizado em relação aos reagentes por alguns kcal mol<sup>-1</sup>. Uma das geometrias localizadas para este intermediário (Figura 3) mostra o átomo de hidrogênio do radical OH apontando perpendicularmente ao plano que contém as ligações duplas, caracterizando o complexo pré-barreira como do tipo  $\pi$  ( $\pi$ -PC), enquanto outra sinaliza um pré-complexo com interação do tipo  $\sigma$  ( $\sigma$ -PC). Comparando as geometrias do reagente isolado e ambos os pré-complexos, não há alterações consideráveis para as ligações C2-C3 (ou C5-C4) e C3-C4, que são 1,351 Å e 1,436 Å no DMF, 1,354 Å e 1,438 Å no  $\pi$ -PC e 1,359 Å e 1,435 Å no  $\sigma$ -PC respectivamente, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Em M06-2X/aug-cc-pVDZ, as ligações são de 1,360 Å e 1,440 Å no DMF, 1,364 Å e 1,440 Å no  $\pi$ -PC e 1,368 Å e 1,438 Å no  $\sigma$ -PC, respectivamente.

Tanto o pré-complexo  $\sigma$  quanto o  $\pi$  são estabilizados em relação aos reagentes, por 3,51 kcal mol<sup>-1</sup> e 3,73 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Como já mencionado anteriormente, o cálculo M06-2X/aug-cc-pVDZ pouco altera as geometrias obtidas, porém mostra uma estabilização considerável dessas estruturas. Como a mudança estrutural no anel de DMF é irrelevante, assumimos que a estabilização dos intermediários em ambos nos níveis de cálculo possa ser explicada por aspectos termodinâmicos que levam em conta a interação do radical OH com os elétrons  $\pi$  do anel e também devido a possíveis ligações de hidrogênio entre o átomo de O na hidroxila e um átomo de H do anel DMF ou entre o átomo de H da hidroxila e O no DMF.

O caminho de reação que liga os intermediários aos reagentes iniciais é do tipo sem barreira, o que torna uma análise via o procedimento de IRC inviável. Desta forma, o caminho reação foi obtido utilizando cálculos do tipo *scan*. No cálculo BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, a distância em angstroms, do átomo de oxigênio do radical OH para um ponto imaginário situado no centro distância interatômica C3-C4 foi usada

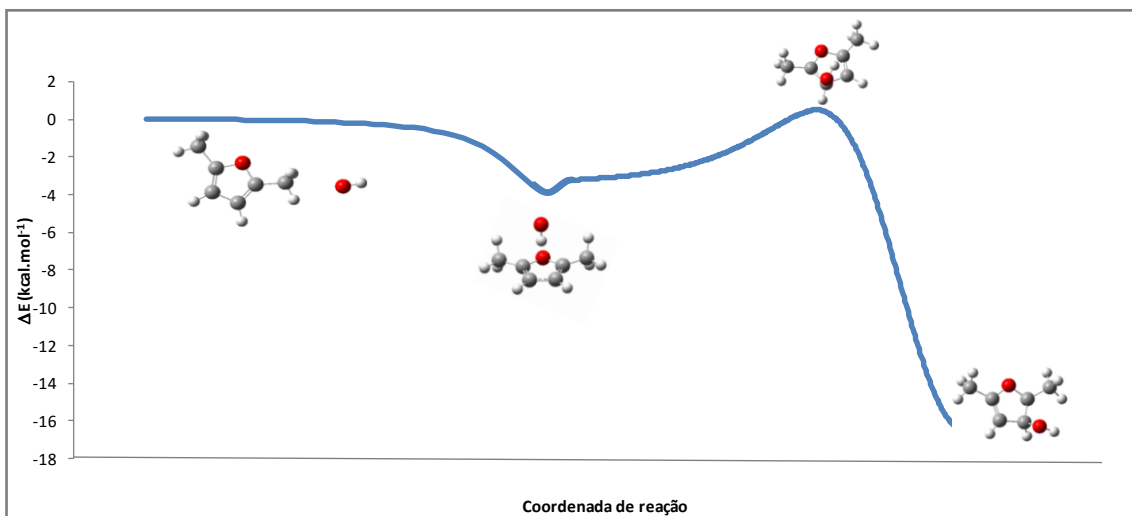
como a coordenada de scan do  $\pi$ -PC. Em M06-2X, a coordenada usada para o *scan* do  $\sigma$ -PC foi a distância entre o átomo O da hidroxila e o carbono C2.

Como esperado, ambos os pontos de sela TS1 e TS2 estão localizados acima do  $\pi$ -PC mas, no que diz respeito aos reagentes isolados, TS1 está localizado acima deles enquanto TS2 está abaixo, de acordo com as energias relativas exibidas na Tabela 3 para o conjunto de resultados BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Isoladamente, esses resultados poderiam induzir a conclusão de que não haveria a participação de um intermediário pré-barreira na reação 1, porém os resultados obtidos em M06-2X/aug-cc-pVDZ permitem descartar essa hipótese, uma vez que ambos os estados de transição estão localizados abaixo do pré-complexo, sugerindo mecanismos que necessariamente passam por intermediários.

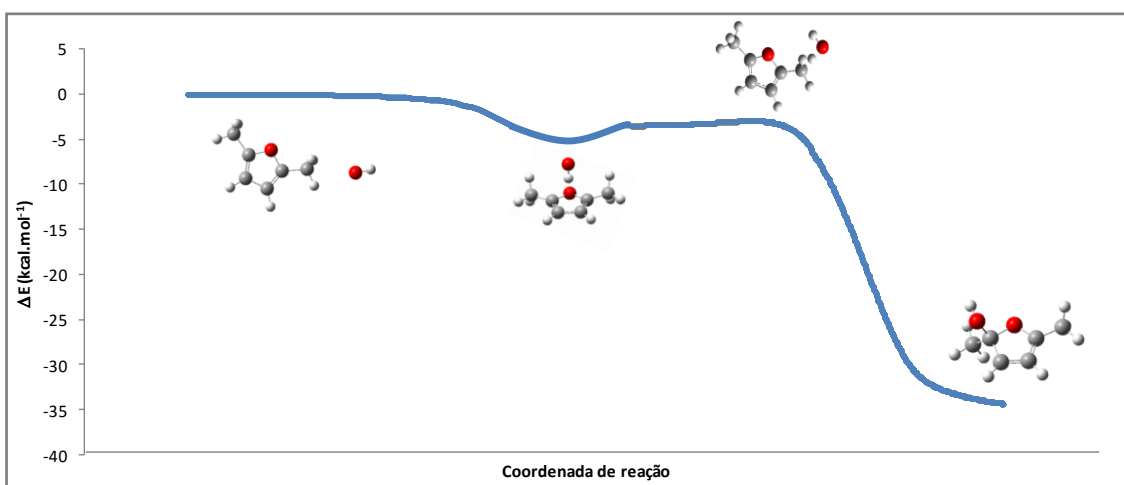
Partindo da geometria otimizada do ponto de sela, caminhos de menor energia foram descritos utilizando o método da coordenada de reação intrínseca (IRC). Os produtos das adições C3 e C2, geralmente conhecidos como OH-adutos, P1 e P2, respectivamente, situam-se no final desses caminhos reacionais. No entanto, na região de reagentes da IRC, um intermediário comum é localizado nos cálculos em BHandHLYP, cuja estrutura corresponde a do intermediário  $\pi$ -PC. Portanto, o mecanismo para as reações de adição pode ser descrito por uma reação reversível de formação do complexo pré-barreira, seguida pela formação irreversível de um dos adutos P1 ou P2. Análise semelhante pode ser feita para os dados M06-2X, porém nesse caso assumiu-se que o intermediário que participa das reações de adição seria o  $\sigma$ -PC.

Assume-se que o complexo DMF-OH ficaria aprisionado no poço de potencial, por tempo suficiente para que sua energia interna seja redistribuída e novas coordenadas de reação sejam geradas, dando seguimento a trajetória que conduz a formação dos produtos. Uma nova coordenada de reação é então ativada, passando por um estado de transição e chegando a formação dos produtos. O cálculo da IRC foi estendido até a localização de estruturas estacionárias no caminho de reação, ou seja, geometrias típicas do pré-complexo, para um lado, e de produtos, do outro lado. Para tanto, foram necessárias IRC's com 258 e 140 pontos, para as Reações 1 e 2, respectivamente, para que se pudesse chegar ao ponto estacionário relativo ao produto, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Do mesmo modo, calculou-se mais duas IRC's com 198 e 297 pontos, para as Reações 1 e 2, respectivamente, até a localização do intermediário pré-barreira. As

Figuras 4 e 5 ilustram os caminhos de reação para as reações 1 e 2, respectivamente, nesse nível de cálculo.



**Figura 4** – Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, intermediário  $\pi$ , estado de transição e produto) para a Reação 1, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



**Figura 5** – Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, intermediário  $\pi$ , estado de transição e produto) para a Reação 2, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

Procedimento semelhante foi efetuado para o conjunto de dados em M06-2X, porém o cálculo IRC envolveu apenas 20 pontos, uma vez que qualquer informação estrutural adicional não seria mais esperada, sendo necessários apenas os dados de geometria e propriedades moleculares de poucos pontos nessas curvas para futura



avaliação de dados cinéticos variacionais. Devido a semelhança entre as curvas e ao maior detalhamento obtido com as curvas em BHandHLYP, optou-se por apresentar no texto apenas as últimas.

A inspeção das frequências vibracionais confirma que as estruturas de P1 e P2 correspondem a pontos estacionários na SEP. Os adutos são estabilizados consideravelmente em relação aos reagentes isolados, e esse padrão é verificado em ambos os funcionais.

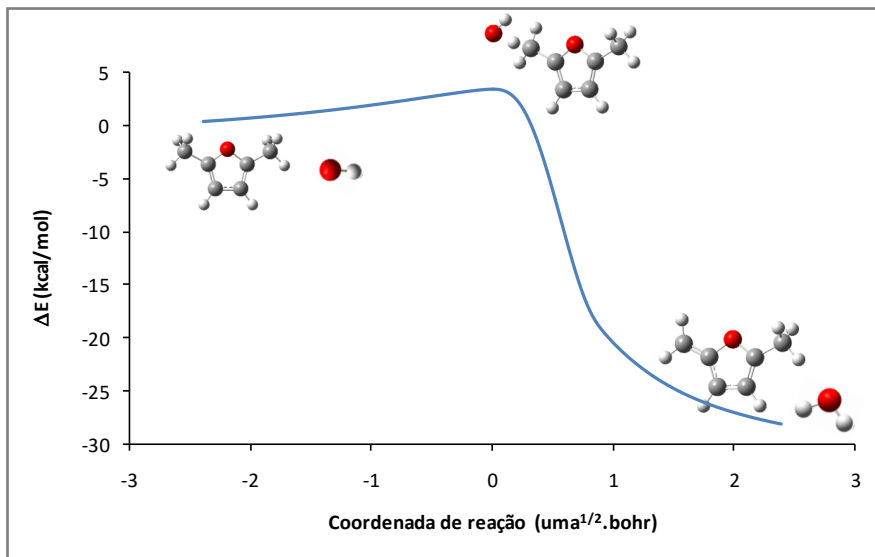
Zhang e colaboradores (2008), em seu trabalho com a reação entre OH e 2-metilfurano (2MF) usando cálculos em G3MP2B3/6-31G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p), localizaram 4 adutos para a reação de adição de OH em C2, C3, C4 e C5, e a adição em C2 e C3 para 2MF e DMF são de certa forma análogas. As energias relativas dos adutos de Zhang em relação aos reagentes isolados são  $-16,42 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $-31,67 \text{ kcal mol}^{-1}$  para as adições em C3 e C2, respectivamente, as quais são muito semelhantes às energias relativas dos adutos de DMF localizados com o funcional BHandHLYP, P1 e P2. Os resultados obtidos nesse trabalho em M06-2X para os adutos P1 e P2 ( $-21,04 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $-38,06 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente) são significativamente mais estabilizados, seguindo a mesma tendência para todos os pontos estacionários. O trabalho de Zhang não reportou a localização de pontos de sela ou complexos pré-barreira, portanto tal comparação de resultados não foi possível.

### 5.3 Reações de abstração

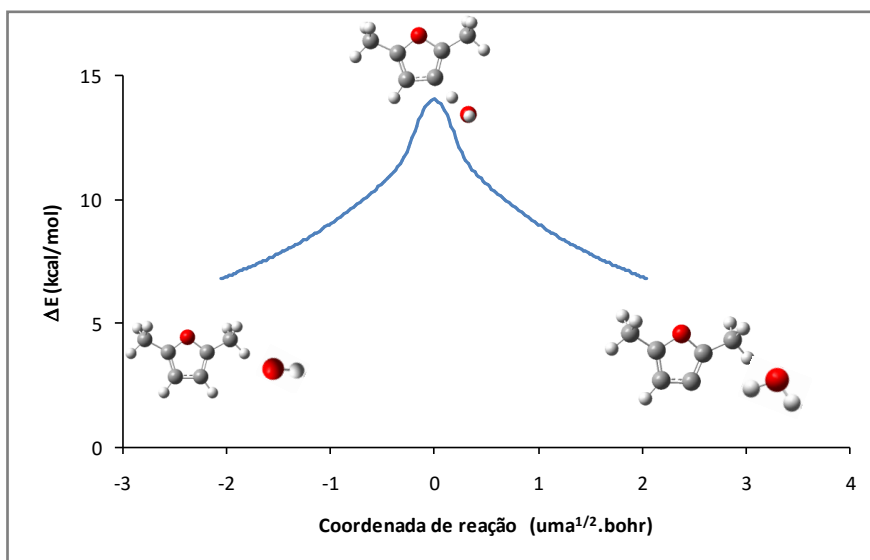
A abstração do átomo de H por OH pode ocorrer através de duas vias distintas: abstração de H do grupo  $\text{CH}_3$  e abstração dos átomos de hidrogênio no anel furano. Dois pontos de sela estáveis foram localizados para esses canais, denotados como TS3 e TS4, para a abstração no grupo  $\text{CH}_3$  e no anel de furano, respectivamente, os quais se correlacionam diretamente com os produtos  $\text{P3} + \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{P4} + \text{H}_2\text{O}$ .

Como mencionado anteriormente, o mecanismo da Reação 3 levantava dúvidas a respeito da participação do PC-abs como intermediário na abstração. Porém, a análise da superfície de energia potencial de ambas as vias de abstração revelou que estas reações progredem através de caminhos diretos de reagentes para produtos, sem a formação de um pré ou pós-complexo, exibidos nas Figuras 6 e 7 para as reações 3 e 4, respectivamente, para o mecanismo em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. O cálculo IRC

para a reação 4, abstração de hidrogênio do anel, com elevada barreira energética, mostrou-se especialmente dispendioso computacionalmente, por isso foi estendido apenas o suficiente para ser permitir uma análise da SEP.

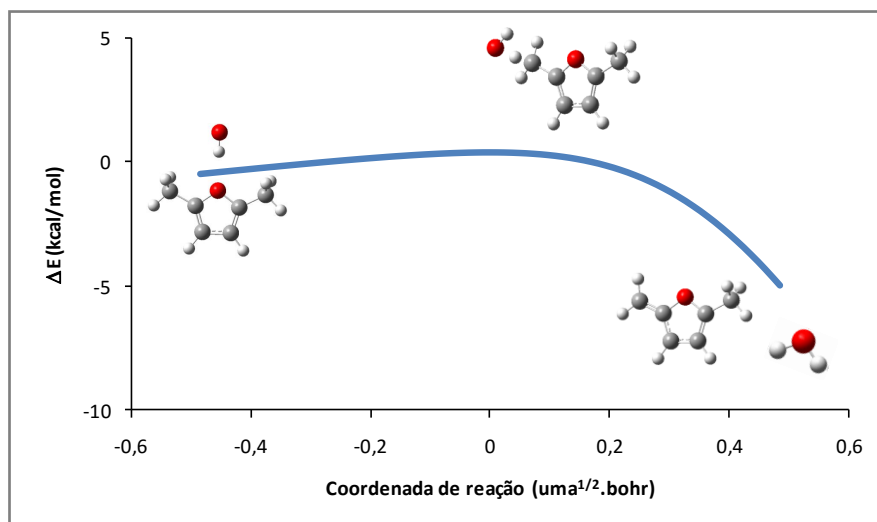


**Figura 6** – Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, estado de transição e produto) para a Reação 3, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



**Figura 7** – Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, estado de transição e produto) para a Reação 4, em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

Os resultados em M06-2X/aug-cc-pVDZ apontaram outro caminho para a Reação 3 que aponta para um mecanismo com a participação de um pré-complexo, o PC-abs, como mostrado na Figura 8.



**Figura 8** – Caminho de reação e estrutura dos pontos estacionários (reagentes, estado de transição e produto) para a Reação 3, em M06-2X/aug-cc-pVDZ.

As barreiras energéticas sugerem que as abstrações no grupo metila são mais viáveis do que no anel de furano, como mostrado pelas energias relativas para TS3 e TS4 na Tabela 3. A barreira de energia para a abstração no grupo metila obtida com BHandHLYP/aug-cc-pVDZ é aproximadamente 2 kcal mol<sup>-1</sup> menor do que a reportada por Simmie e Metcalfe (2011) em seu estudo sobre a mesma reação usando o método composto G3, de 3,71 kcal mol<sup>-1</sup>. Em M06-2X/aug-cc-pVDZ, considerando o mecanismo com pré-complexo, a barreira é praticamente idêntica. Para a abstração no anel de furano, os autores obtêm uma barreira de 8,49 kcal mol<sup>-1</sup>, menor do que a encontrada em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, porém maior do que a obtida em M06-2X/aug-cc-pVDZ.

Embora os resultados possam parecer conflitantes, é importante ressaltar que, mesmo a temperaturas elevadas, a abstração do anel deve ser pouco significativa, uma vez que trabalho anterior (SIMMIE & CURRAN, 2009) mostrou a partir de cálculos teóricos que a ligação C-H no anel é extremamente forte, estimada em 120 kcal mol<sup>-1</sup>. Porém, os cálculos M06-2X/aug-cc-pVDZ reduziram significativamente a barreira para a reação 4, de forma que só o cálculos dos coeficientes de velocidade forneceria uma

análise conclusiva a respeito da contribuição de cada abstração para o coeficiente global.

#### 5.4 Cálculos *single-point*

A fim de melhorar os dados obtidos em nível DFT, tentativas de refinar dados obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ foram realizadas. Como a maioria dos pontos estacionários são moléculas volumosas, o uso de métodos *ab initio* de alta precisão é inviável.

Dessa forma, cálculos *single point* em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ foram realizados com base nas geometrias otimizadas obtidas em nível DFT. As correções *single point* para as energias eletrônicas estão exibidas na Tabela 5. São mostradas também as energias relativas em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ para efeito de comparação. Pontos estacionários em que as energias não estão exibidas representam geometrias em que houve problemas de convergência.

Resultados obtidos em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ vão ao encontro daqueles obtidos em M06-2X/aug-cc-pVDZ e corroborados em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ, mostrando o  $\sigma$ -PC mais estabilizado do que o  $\pi$ -PC. As energias eletrônicas calculadas em *single point* seguem a tendência apresentada nos resultados M06-2X/aug-cc-pVDZ,, de estabilização as energias obtidas com BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

No entanto, nos cálculos *single points* a estrutura de TS2 é estabilizada em relação aos dois pré-complexos, sugerindo um mecanismo sem-barreira, partindo de reagentes com conversão direta em produtos. Este mecanismo não é suportado por resultados da literatura anteriores para alquilfuranos. Como as barreiras obtidas para a reação 2 tanto em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ quanto em M06-2X/aug-cc-pVDZ já eram significativamente baixas, uma pequena alteração na energia eletrônica modificou completamente o perfil reacional.

Essa discrepância entre resultados aparentemente não pode ser explicada por diferenças entre as geometrias, visto que as estruturas obtidas em ambos os funcionais são bem parecidas, como discutido em seções anteriores.

**Tabela 5** - Correções *single point* e energias eletrônicas para os pontos estacionários da reação DMF + OH, em relação a energia dos reagentes.

Espécies	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )			
	BHandHLYP/aug-cc-pVDZ	CCSD(T)/aug-cc-pVDZ// BHandHLYP/aug-cc-pVDZ	M062X/aug-cc-pVDZ	CCSD(T)/aug-cc-pVDZ// M062X/aug-cc-pVDZ
Reagentes - DMF + OH	0,00	0,00	0,00	0,00
σ-PC	-3,51	-6,32	-7,12	-6,56
π-PC	-3,73	-6,03	-5,99	-
PC-abs	-4,56	-	-5,04	-5,00
TS-1: adição ao C3	0,51	-4,49	-3,82	-4,26
TS-2: adição ao C2	-2,98	-7,34	-6,80	-7,06
TS-3: abstração na metila	3,38	1,38	0,41	1,24
TS-4: abstração no anel	14,05	9,25	7,64	9,28
P1: adição ao C3	-16,27	-18,91	-21,04	-18,91
P2: adição ao C2	-33,64	-36,17	-38,06	-36,00
P3: abstração na metila + H <sub>2</sub> O	-28,65	-28,44	-30,81	-28,28
P4: abstração no anel + H <sub>2</sub> O	6,21	2,86	0,33	2,94

Finalmente, a partir de uma análise da Tabela 5, pode-se sugerir que o funcional BHandHLYP seja bom para prever as geometrias da superfície de energia potencial, visto que os cálculos *single points* em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ se aproximam daqueles obtidos em M06-2X/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ.

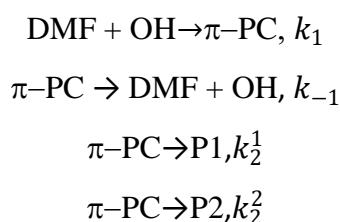
Porém, a energia eletrônica obtida por ele seria demasiado superestimada – deficiência essa que tanto as correções single point usando métodos *ab initio* de elevada acurácia (CCSD (T)), quanto o uso de um outro funcional (M06-2X) foram capazes de superar.

Os resultados obtidos em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, assim como os obtidos em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ foram considerados objetos de análise para a obtenção de novos coeficientes de velocidade, de forma que seja possível uma comparação entre os coeficientes obtidos a partir de suas energias e aqueles obtidos em nível DFT.

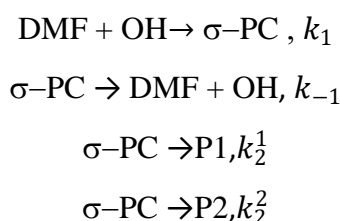
## CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE II)

### 6.1 Coeficientes de velocidade canônicos

*Adição.* Coeficientes de velocidade no *ensemble* canônico foram calculados, em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para as reações de formação e dissociação do  $\pi$ -PC e para as reações subsequentes de adição do radical OH ao  $\pi$ -PC, representado pelo modelo:



Para o nível M06-2X, a única diferença no modelo é o intermediário, nesse caso o  $\sigma$ -PC:



$$k_{add} = 2 \times \left( \frac{k_1 k_2^1 + k_1 k_2^2}{k_{-1} + k_2^1 + k_2^2} \right)$$

Propriedades moleculares foram usadas para calcular coeficientes de velocidade canônicos baseados na teoria de estado de transição variacional. Adotando a aproximação de estado estacionário, um coeficiente de velocidade global para as reações de adição pode ser calculado como mostrado na expressão abaixo (como a molécula de DMF é simétrica, a degenerescência do caminho de reação é contabilizada pelo fator 2):

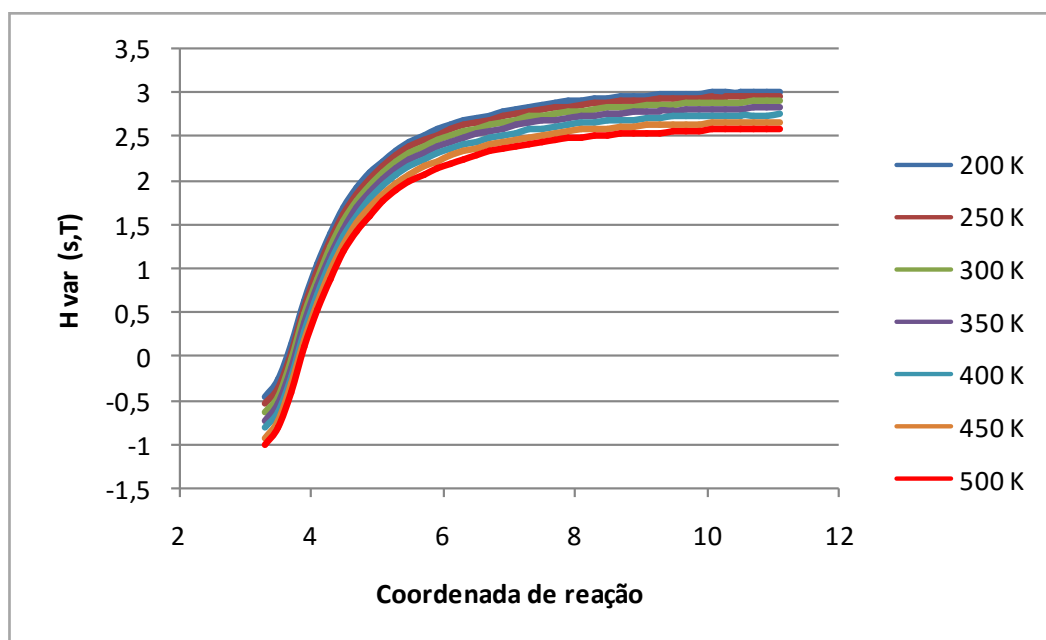
$$k_{add} = 2 \times \left( \frac{k_1 k_2^1 + k_1 k_2^2}{k_{-1} + k_2^1 + k_2^2} \right) \quad (13)$$

Os coeficientes de velocidade  $k_{-1}$  foram calculados usando propriedades moleculares de 40 pontos ao longo da superfície de energia potencial representativa das dissociações do  $\pi$ -PC e do  $\sigma$ -PC em reagentes isolados, DMF e OH. Uma tendência comum foi observada para os perfis de entalpia, entropia e potencial vibracionalmente adiabático, os quais aumentaram com a coordenada de reação. A Figura 9 exibe a variação da propriedade H (em kcal mol<sup>-1</sup>), a Figura 10 a propriedade S (em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), a Figura 11 a curva de potencial adiabático, incluindo a energia de ponto zero vibracional (em kcal mol<sup>-1</sup>) e a Figura 12 a propriedade G (em kcal mol<sup>-1</sup>), obtidas em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Para os dados M06-2X/aug-cc-pVDZ, curvas com tendências semelhantes são obtidas, portanto a mesma discussão é válida. A entalpia e a curva de potencial adiabático tem perfil semelhante, crescendo com a coordenada de reação. As curvas de entropia tem um perfil de aumento suave, como esperado, uma vez que partem do pré-complexo para os reagentes. Em temperaturas mais baixas, as curvas de entalpia e entropia estão localizadas acima das curvas em altas temperaturas. A curva de  $\Delta G$  apresenta um perfil interessante, com um ponto de máximo que se torna cada vez menos nítido com o aumento da temperatura. Além disso, o aumento da temperatura desloca o ponto de máximo para a região do pré-complexo na SEP, sugerindo que a estrutura do estado de transição se aproxima cada vez mais da estrutura do pré-complexo. O coeficiente  $k_1$  foi obtido a partir do coeficiente  $k_{-1}$  e da constante de equilíbrio,  $K_{eq} = k_{-1}/k_1$ , também calculada pelo programa kvct. Os coeficientes  $k_1$  e  $k_{-1}$  estão exibidos nas Tabelas 6 e 7, para os níveis BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ, respectivamente.

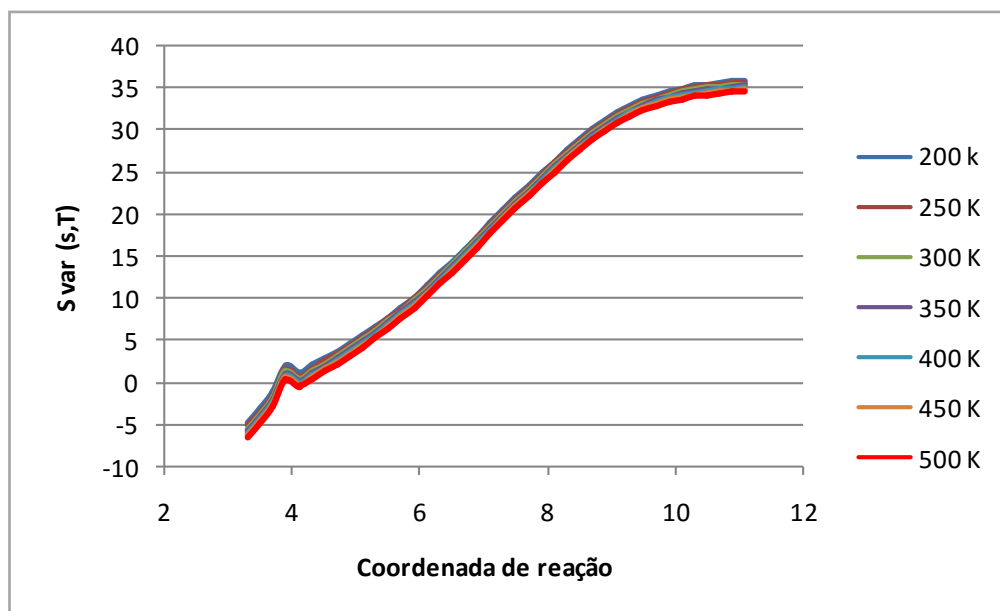
Propriedades moleculares de 21 pontos ao longo da coordenada de reação foram usadas no procedimento variacional para o cálculo de  $k_2^1$  e  $k_2^2$ . A variação das da entalpia, H, e energia livre de Gibbs variacional, G, em kcal mol<sup>-1</sup>, e entropia, S, em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, estão exibidas na Figura 13, obtidas em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Da mesma forma, para os dados M06-2X/aug-cc-pVDZ, a mesma discussão é válida. As curvas de entalpia exibem valores de máximo ligeiramente deslocados de  $s = 0$  para valores positivos. De fato, esse é um indicativo do efeito variacional, que surge devido ao aumento das frequências vibracionais quando a reação evolui de estruturas parecidas com reagentes para estruturas parecidas com os produtos. A entropia é uma função decrescente da coordenada de reação, já que parte da geometria menos ligada do pré-



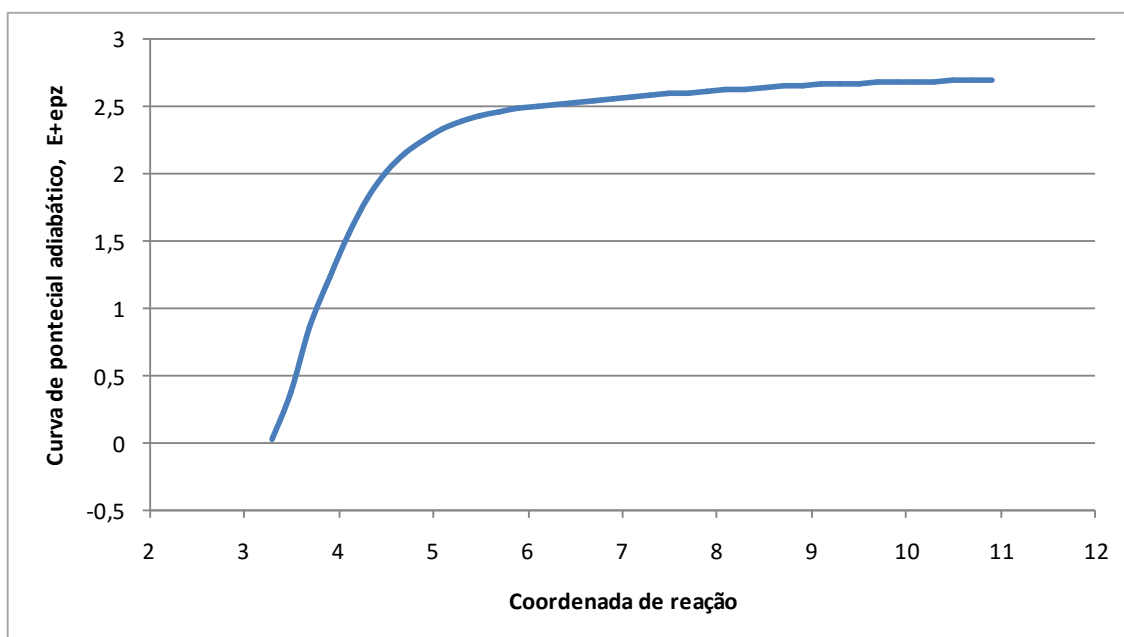
complexo (maior caráter *loose*) para uma geometria mais rígida dos adutos (menor caráter *loose*).



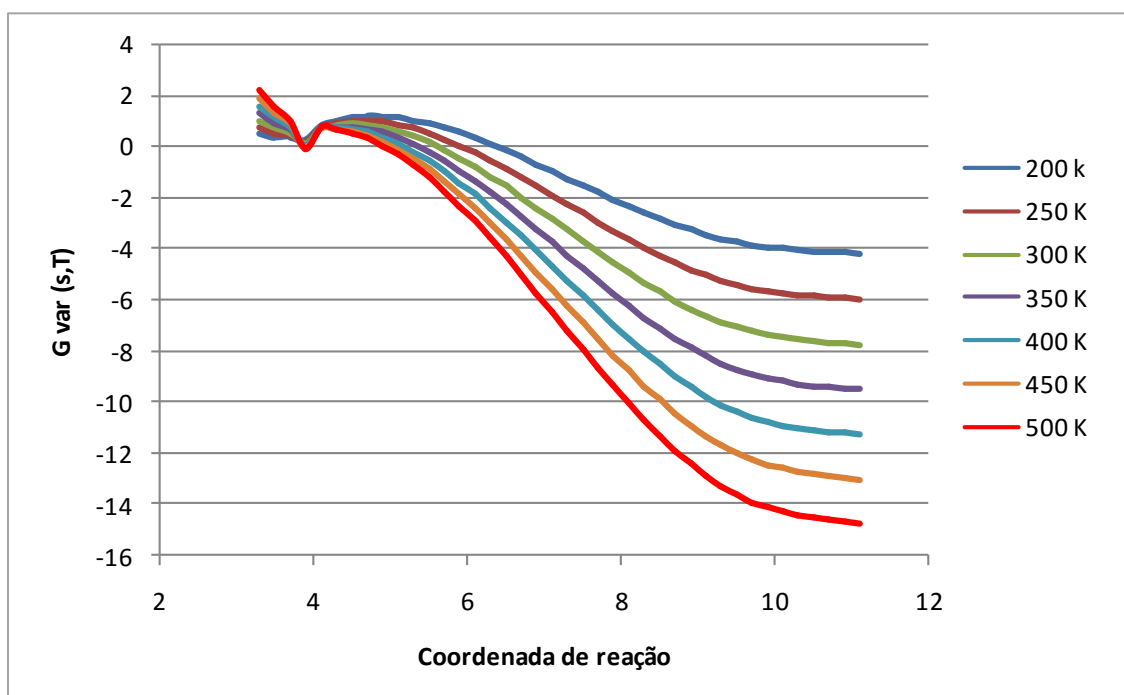
**Figura 9** – Valor, em kcal mol<sup>-1</sup>, para a entalpia, H, obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para  $k_{-1}$ , obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



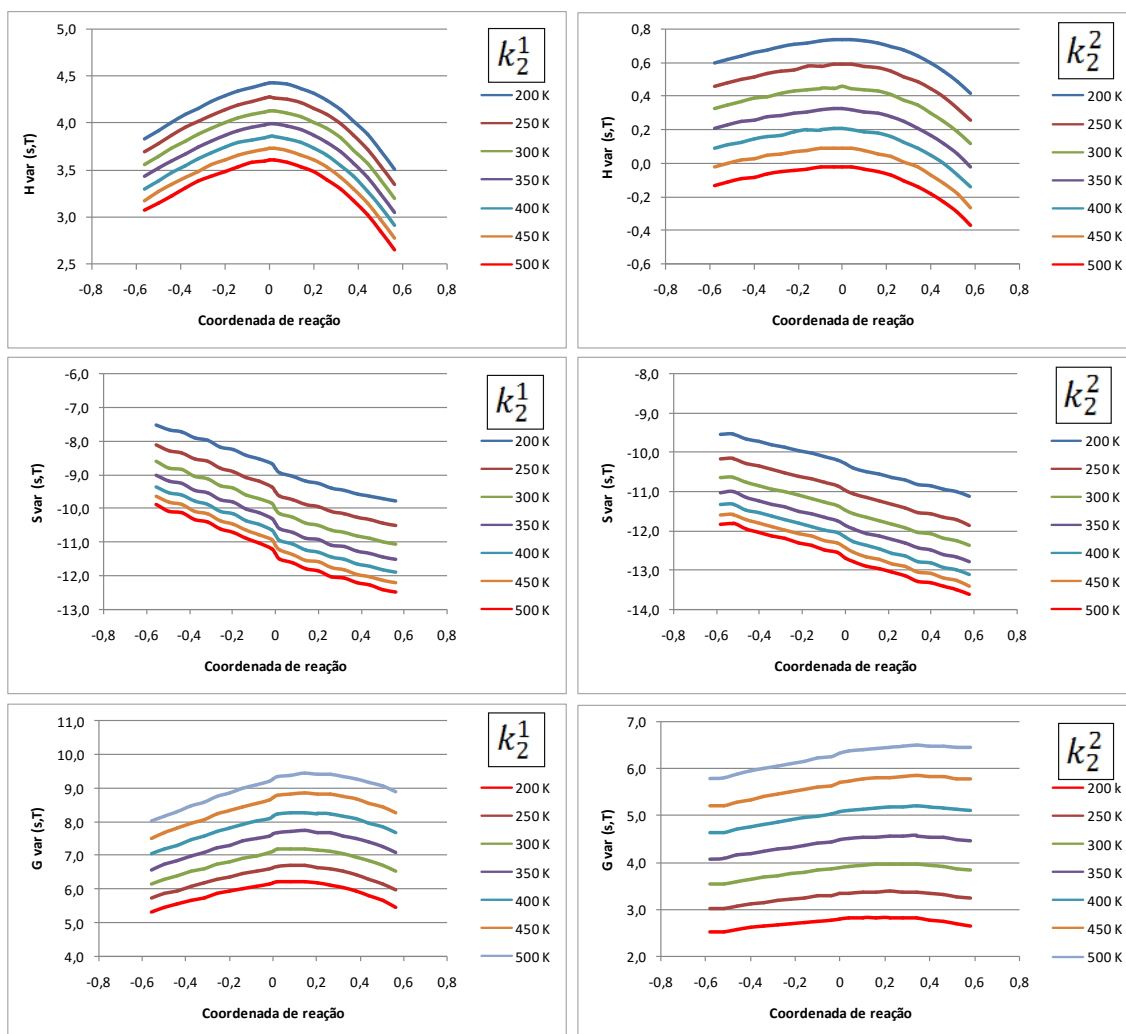
**Figura 10** – Valor, em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, para a entropia, S, obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para  $k_{-1}$ , em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



**Figura 11** – Valor, em  $\text{kcal mol}^{-1}$ , para curva de potencial adiabático corrigida pela energia de ponto zero vibracional, obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para  $k_{-1}$ , obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



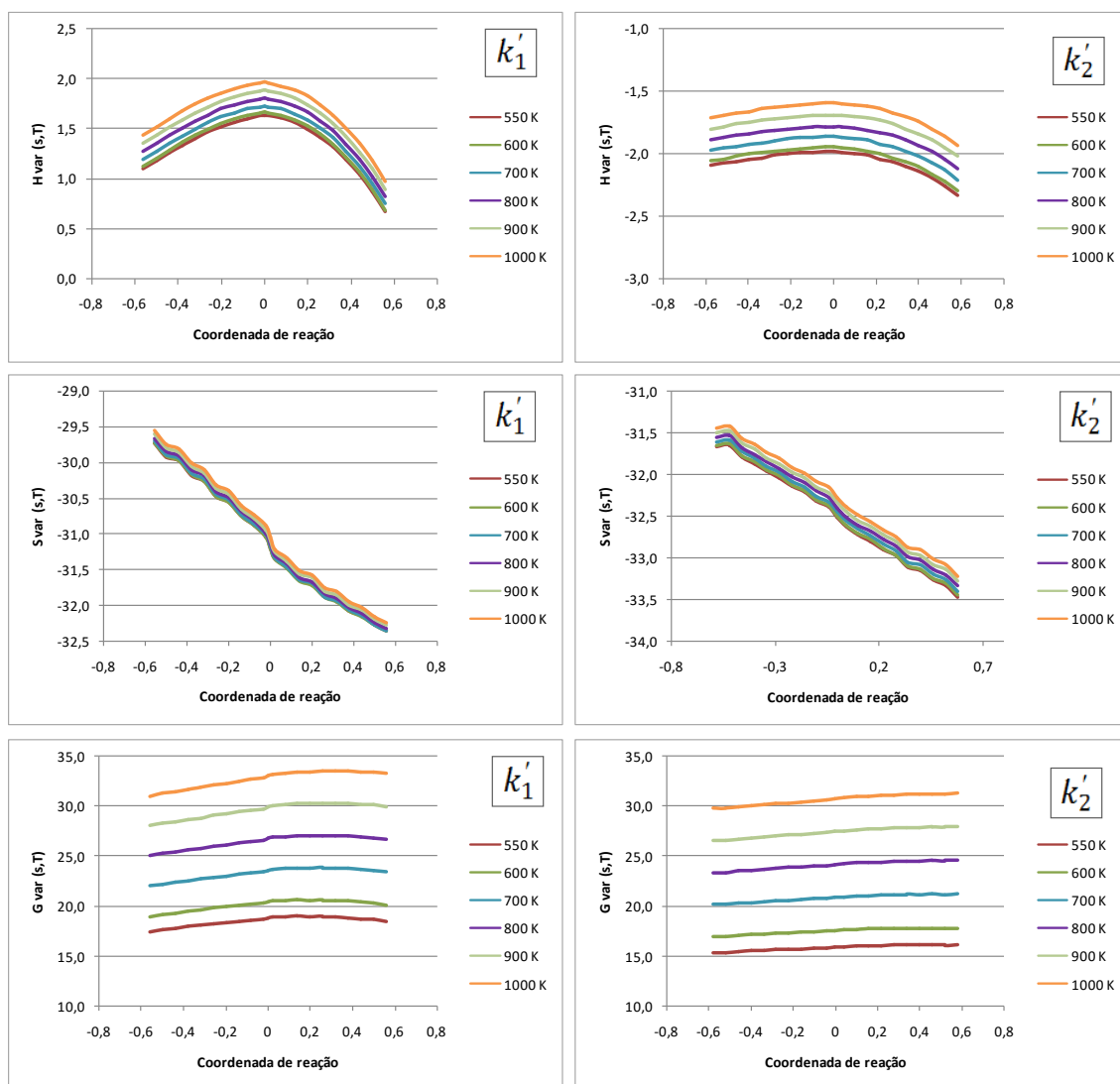
**Figura 12** – Valor, em  $\text{kcal mol}^{-1}$ , para a entalpia,  $G$ , obtida em procedimento variacional, em função da coordenada de reação para  $k_{-1}$ , obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



**Figura 13** - Valores, em kcal mol<sup>-1</sup>, para a entalpia, H, e energia livre de Gibbs, G, e em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, para a entropia, S, obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. A variação das propriedades H, S e G na adição à C3 está relacionada ao coeficiente  $k_2^1$ , enquanto à adição C2 se corresponde com  $k_2^2$ .

Valores máximos da função energia livre de Gibbs também estão localizados em valores positivos da coordenada de reação, sendo este que deslocamento variacional aumenta com a temperatura, sugerindo que o termo de contribuição entrópica ( $-TS$ ) tenha uma importância significativa na localização dos estados de transição variacionais. Enquanto a barreira energética para formação do aduto de adição P2 é menor do que a necessária para a formação de P1, os coeficientes  $k_2^1$  são significativamente menores do que os coeficientes  $k_2^2$ , indicando que a formação de P2 é favorecida tanto por aspectos termodinâmicos quanto por aspectos cinéticos. Os coeficientes de velocidade  $k_2^1$  e  $k_2^2$  também estão exibidos na estão exibidas nas Tabelas

6 e 7, para os níveis BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ, respectivamente.



**Figura 14** - Valores, em kcal mol<sup>-1</sup>, para a entalpia, H, e energia livre de Gibbs, G, e em cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, para a entropia, S. A variação das propriedades H, S e G na adição à C3 está relacionada ao coeficiente  $k'_1$ , enquanto à adição C2 se corresponde com  $k'_2$ , obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

O modelo proposto foi satisfatório para representar as reações de adição em temperaturas inferiores a 600 K, sendo o coeficiente de velocidade global  $k_{add}$  como uma função decrescente da temperatura. Contudo, para temperaturas a partir de 650 K foi

**Tabela 6** – Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $\text{s}^{-1}$ )  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculadas em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\pi$ -PC, em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	$k_1$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{-1}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_2'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{add}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
200	$1,08 \times 10^{-10}$	$8,49 \times 10^{+10}$	$7,00 \times 10^{+5}$	$3,39 \times 10^{+9}$	-	-	$8,28 \times 10^{-12}$
300	$1,33 \times 10^{-10}$	$8,06 \times 10^{+11}$	$3,69 \times 10^{+7}$	$8,18 \times 10^{+9}$	-	-	$2,28 \times 10^{-12}$
400	$1,17 \times 10^{-10}$	$1,66 \times 10^{+12}$	$2,55 \times 10^{+8}$	$1,21 \times 10^{+10}$	-	-	$1,73 \times 10^{-12}$
500	$7,83 \times 10^{-11}$	$1,65 \times 10^{+12}$	$7,93 \times 10^{+8}$	$1,51 \times 10^{+10}$	-	-	$1,49 \times 10^{-12}$
600	$4,03 \times 10^{-11}$	$1,02 \times 10^{+12}$	$1,67 \times 10^{+9}$	$1,73 \times 10^{+10}$	-	-	$1,46 \times 10^{-12}$
650	-	-	-	-	$8,31 \times 10^{-14}$	$6,81 \times 10^{-13}$	$1,53 \times 10^{-12}$
700	-	-	-	-	$1,03 \times 10^{-13}$	$6,90 \times 10^{-13}$	$1,59 \times 10^{-12}$
800	-	-	-	-	$1,49 \times 10^{-13}$	$7,26 \times 10^{-13}$	$1,75 \times 10^{-12}$
900	-	-	-	-	$2,05 \times 10^{-13}$	$7,80 \times 10^{-13}$	$1,97 \times 10^{-12}$
1000	-	-	-	-	$2,72 \times 10^{-13}$	$8,47 \times 10^{-13}$	$2,24 \times 10^{-12}$

**Tabela 7** – Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $\text{s}^{-1}$ )  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculadas em nível M06-2X/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	$k_1$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{-1}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_2'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{add}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
200	$6,18 \times 10^{-12}$	$2,04 \times 10^{+7}$	$1,58 \times 10^{+8}$	$3,00 \times 10^{+11}$	-	-	$1,24 \times 10^{-11}$
300	$9,53 \times 10^{-12}$	$3,40 \times 10^{+9}$	$3,06 \times 10^{+9}$	$3,96 \times 10^{+11}$	-	-	$1,89 \times 10^{-11}$
400	$1,30 \times 10^{-11}$	$4,13 \times 10^{+10}$	$1,31 \times 10^{+10}$	$4,34 \times 10^{+11}$	-	-	$2,38 \times 10^{-11}$
500	$1,65 \times 10^{-11}$	$1,74 \times 10^{+11}$	$3,07 \times 10^{+10}$	$4,43 \times 10^{+11}$	-	-	$2,41 \times 10^{-11}$
600	$1,87 \times 10^{-11}$	$4,07 \times 10^{+11}$	$5,36 \times 10^{+10}$	$4,35 \times 10^{+11}$	-	-	$2,04 \times 10^{-11}$
650	-	-	-	-	$2,35 \times 10^{-12}$	$1,52 \times 10^{-11}$	$3,50 \times 10^{-11}$
700	-	-	-	-	$2,29 \times 10^{-12}$	$1,21 \times 10^{-11}$	$2,87 \times 10^{-11}$
800	-	-	-	-	$2,26 \times 10^{-12}$	$8,38 \times 10^{-12}$	$2,13 \times 10^{-11}$
900	-	-	-	-	$2,30 \times 10^{-12}$	$6,34 \times 10^{-12}$	$1,73 \times 10^{-11}$
1000	-	-	-	-	$2,39 \times 10^{-12}$	$5,03 \times 10^{-12}$	$1,48 \times 10^{-11}$

**Tabela 8** – Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $\text{s}^{-1}$ )  $k'_1$ ,  $k'_2$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculadas em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	$k_1$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{-1}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k'_1$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k'_2$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{add}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
200	$2,95 \times 10^{-12}$	$4,99 \times 10^{+10}$	$6,01 \times 10^{+7}$	$2,91 \times 10^{+11}$	-	-	$5,04 \times 10^{-12}$
300	$7,31 \times 10^{-12}$	$6,58 \times 10^{+11}$	$2,19 \times 10^{+9}$	$4,85 \times 10^{+11}$	-	-	$6,22 \times 10^{-12}$
400	$1,41 \times 10^{-11}$	$2,48 \times 10^{+12}$	$1,27 \times 10^{+10}$	$6,04 \times 10^{+11}$	-	-	$5,61 \times 10^{-12}$
500	$2,30 \times 10^{-11}$	$5,45 \times 10^{+12}$	$3,57 \times 10^{+10}$	$6,78 \times 10^{+11}$	-	-	$5,32 \times 10^{-12}$
600	$3,52 \times 10^{-11}$	$9,39 \times 10^{+12}$	$7,01 \times 10^{+10}$	$7,25 \times 10^{+11}$	-	-	$5,49 \times 10^{-12}$
650	-	-	-	-	$8,31 \times 10^{-14}$	$6,81 \times 10^{-13}$	$1,53 \times 10^{-12}$
700	-	-	-	-	$1,03 \times 10^{-13}$	$6,90 \times 10^{-13}$	$1,59 \times 10^{-12}$
800	-	-	-	-	$1,49 \times 10^{-13}$	$7,26 \times 10^{-13}$	$1,75 \times 10^{-12}$
900	-	-	-	-	$2,05 \times 10^{-13}$	$7,80 \times 10^{-13}$	$1,97 \times 10^{-12}$
1000	-	-	-	-	$2,72 \times 10^{-13}$	$8,47 \times 10^{-13}$	$2,24 \times 10^{-12}$

observada uma mudança no mecanismo. Dessa forma, na faixa de temperaturas entre 650-1000 K, a estimativa de  $k_{add}$  levou em consideração novos coeficientes  $k'_1$  e  $k'_2$ , também exibidos nas Tabelas 6 e 7, que correspondem a novos coeficientes de velocidade para a reação direta entre DMF + OH, conduzindo a formação de P1 e P2, respectivamente:

$$k_{add} = 2 \times (k'_1 + k'_2) \quad (14)$$

Esses resultados sugerem que a formação dos complexos pré-barreira, se torna menos importante no mecanismo global com o aumento da temperatura. Em temperaturas altas, o caminho reacional se desenvolveria por um canal direto de reagentes para produtos, superando a barreira energética representada pela energia do ponto de sela.

Como na superfície em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ os pré-complexos  $\pi$ -PC e  $\sigma$ -PC possuem energias muito próximas, optou-se também pelo cálculos dos coeficientes  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$ ,  $k_2^2$ ,  $k'_1$ ,  $k'_2$  e  $k_{add}$  em um mecanismo com a participação do  $\sigma$ -PC, sendo esses dados apresentados na Tabela 8. A apresentação desses dados é também interessante para efeito comparativo com outros coeficientes M06-2X/aug-cc-pVDZ, tendo em vista que nesse funcional o  $\sigma$ -PC é consideravelmente mais estabilizado que o  $\pi$ -PC.

Finalmente, novos coeficientes de velocidade foram calculados utilizando as correções *single point* obtidas em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ, apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. Para a construção das superfícies de energia potencial, foi utilizado o potencial de Morse com termo polinomial, em ambos os casos, adotando parâmetros de curvatura obtidos por ajuste das curvas BHandHLYP e M06-2X e inserindo o limite de dissociação CCSD(T).



**Tabela 9** – Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $\text{s}^{-1}$ )  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculadas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\pi$ -PC, em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	$k_1$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{-1}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_2'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{add}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
200	$1,34 \times 10^{-10}$	$3,20 \times 10^{+8}$	$2,34 \times 10^{+9}$	$2,38 \times 10^{+12}$	-	-	$2,68 \times 10^{-10}$
300	$2,43 \times 10^{-10}$	$3,10 \times 10^{+10}$	$1,31 \times 10^{+10}$	$1,03 \times 10^{+12}$	-	-	$4,72 \times 10^{-10}$
400	$3,30 \times 10^{-10}$	$2,58 \times 10^{+11}$	$2,95 \times 10^{+10}$	$6,44 \times 10^{+11}$	-	-	$4,77 \times 10^{-10}$
500	$3,70 \times 10^{-10}$	$7,68 \times 10^{+11}$	$4,68 \times 10^{+10}$	$4,77 \times 10^{+11}$	-	-	$3,00 \times 10^{-10}$
600	$3,58 \times 10^{-10}$	$1,32 \times 10^{+12}$	$6,28 \times 10^{+10}$	$3,87 \times 10^{+11}$	-	-	$1,82 \times 10^{-10}$
650	-	-	-	-	$2,98 \times 10^{-11}$	$1,99 \times 10^{-11}$	$9,93 \times 10^{-11}$
700	-	-	-	-	$2,39 \times 10^{-11}$	$1,58 \times 10^{-11}$	$7,94 \times 10^{-11}$
800	-	-	-	-	$1,72 \times 10^{-11}$	$1,13 \times 10^{-11}$	$5,69 \times 10^{-11}$
900	-	-	-	-	$1,38 \times 10^{-11}$	$8,92 \times 10^{-12}$	$4,53 \times 10^{-11}$
1000	-	-	-	-	$1,18 \times 10^{-11}$	$7,59 \times 10^{-12}$	$3,88 \times 10^{-11}$

**Tabela 10** – Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $\text{s}^{-1}$ )  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculadas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas.

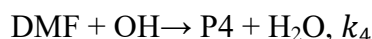
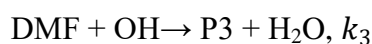
Temperatura (K)	$k_1$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{-1}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_2'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{add}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
200	$6,42 \times 10^{-12}$	$8,77 \times 10^{+7}$	$2,02 \times 10^{+9}$	$2,34 \times 10^{+12}$	-	-	$1,28 \times 10^{-11}$
300	$9,00 \times 10^{-12}$	$8,27 \times 10^{+9}$	$1,68 \times 10^{+10}$	$1,56 \times 10^{+12}$	-	-	$1,79 \times 10^{-11}$
400	$1,16 \times 10^{-11}$	$7,48 \times 10^{+10}$	$4,68 \times 10^{+10}$	$1,21 \times 10^{+12}$	-	-	$2,19 \times 10^{-11}$
500	$1,42 \times 10^{-11}$	$2,64 \times 10^{+11}$	$8,52 \times 10^{+10}$	$1,01 \times 10^{+12}$	-	-	$2,29 \times 10^{-11}$
600	$1,67 \times 10^{-11}$	$5,85 \times 10^{+11}$	$1,26 \times 10^{+11}$	$8,61 \times 10^{+11}$	-	-	$2,10 \times 10^{-11}$
650	-	-	-	-	$3,33 \times 10^{-12}$	$1,84 \times 10^{-11}$	$4,35 \times 10^{-11}$
700	-	-	-	-	$3,17 \times 10^{-12}$	$1,44 \times 10^{-11}$	$3,52 \times 10^{-11}$
800	-	-	-	-	$2,99 \times 10^{-12}$	$9,81 \times 10^{-12}$	$2,56 \times 10^{-11}$
900	-	-	-	-	$2,95 \times 10^{-12}$	$7,28 \times 10^{-12}$	$2,05 \times 10^{-11}$
1000	-	-	-	-	$2,99 \times 10^{-12}$	$5,69 \times 10^{-12}$	$1,74 \times 10^{-11}$

**Tabela 11** – Coeficientes de velocidade para as reações de adição:  $k_1$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_2^1$  e  $k_2^2$  ( $\text{s}^{-1}$ )  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_{add}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculadas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para o mecanismo com o  $\sigma$ -PC, em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	$k_1$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{-1}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_2'$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{add}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
200	$4,35 \times 10^{-12}$	$6,24 \times 10^{+7}$	$1,40 \times 10^{+10}$	$1,43 \times 10^{+13}$	-	-	$8,70 \times 10^{-12}$
300	$9,73 \times 10^{-12}$	$7,86 \times 10^{+9}$	$8,29 \times 10^{+10}$	$6,50 \times 10^{+12}$	-	-	$1,94 \times 10^{-11}$
400	$1,78 \times 10^{-11}$	$9,15 \times 10^{+10}$	$1,94 \times 10^{+11}$	$4,23 \times 10^{+12}$	-	-	$3,49 \times 10^{-11}$
500	$2,88 \times 10^{-11}$	$4,02 \times 10^{+11}$	$3,15 \times 10^{+11}$	$3,22 \times 10^{+12}$	-	-	$5,17 \times 10^{-11}$
600	$4,29 \times 10^{-11}$	$1,08 \times 10^{+12}$	$4,31 \times 10^{+11}$	$2,66 \times 10^{+12}$	-	-	$6,35 \times 10^{-11}$
650	-	-	-	-	$2,98 \times 10^{-11}$	$1,99 \times 10^{-11}$	$9,93 \times 10^{-11}$
700	-	-	-	-	$2,39 \times 10^{-11}$	$1,58 \times 10^{-11}$	$7,94 \times 10^{-11}$
800	-	-	-	-	$1,72 \times 10^{-11}$	$1,13 \times 10^{-11}$	$5,69 \times 10^{-11}$
900	-	-	-	-	$1,38 \times 10^{-11}$	$8,92 \times 10^{-12}$	$4,53 \times 10^{-11}$
1000	-	-	-	-	$1,18 \times 10^{-11}$	$7,59 \times 10^{-12}$	$3,88 \times 10^{-11}$

Da mesma forma, também foram calculados coeficientes CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ considerando o  $\sigma$ -PC como intermediário nas reações de adição. Esses resultados estão apresentados na Tabela 11.

*Abstração.* Como as reações de abstração podem se desenvolver sem a formação de um pré ou pós-complexo, o mecanismo representativo para essas reações é simples, como exibido abaixo:



Optou-se inicialmente por considerar que a reação 3 se desenvolvesse por um mecanismo sem a participação de um intermediário, o PC-abs. O coeficiente de velocidade global para as reações de abstração,  $k_{abs}$ , pode então ser calculado como mostrado abaixo expressão. Como a molécula de DMF é simétrica, a abstração de um átomo de H do grupo metila é contabilizada pelo fator 6, enquanto a abstração de H do anel de furano é contabilizada pelo fator:

$$k_{abs} = 6 \times k_3 + 2 \times k_4 \quad (15)$$

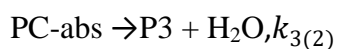
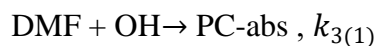
Os coeficientes  $k_3$  e  $k_4$  foram calculados usando o mesmo procedimento variacional utilizado para a obtenção de  $k_2^1$  e  $k_2^2$ . Porém, no procedimento IRC para as reações de abstração, a região de reagentes corresponde aos reagentes isolados, DMF + OH, enquanto na adição essa região corresponde ao pré-complexo.

Devido a alta barreira energética para a abstração de um átomo de H do anel de furano, representada por  $k_3$ , é possível dizer com certa segurança que a abstração de um átomo de H da cadeira de furano seja quase desprezível. Os coeficientes  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_{abs}$  estão exibidos na Tabela 12.

Coefficientes de velocidade obtidos a partir das energias CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ também foram obtidos para as reações de abstração. De forma semelhante, a

denominação atribuída para os coeficientes de velocidade foi mantida, e os mesmos estão apresentados na Tabela 13.

Como os resultados em M06-2X/aug-cc-pVDZ sugeriram caminhos para a Reação 3 passando por um pré-complexo, o PC-abs, também foram calculados coeficientes de velocidade M06-2X/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ, exibidos na Tabela 14, seguindo o mecanismo:



Nesse cenário, o coeficiente global de abstração pode ser expresso pela fórmula:

$$k_{abs} = 6 \times \left( \frac{k_{3(1)}k_{3(2)}}{k_{3(-1)} + k_{3(2)}} \right) + 2 \times k_4 \quad (16)$$

Em temperaturas maiores que 600 K, o intermediário deixa de ter participação relevante no mecanismo, e coeficiente de velocidade para a reação 3 volta a ser expresso por  $k_3$ .

**Tabela 12** - Coeficientes de velocidade para as reações de abstração:  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_{abs}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculados em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X/aug-cc-pVDZ a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	BHandHLYP/aug-cc-pVDZ			M06-2X/aug-cc-pVDZ		
	$k_3$	$k_4$	$k_{abs}$	$k_3$	$k_4$	$k_{abs}$
200	$6,67 \times 10^{-15}$	$1,28 \times 10^{-25}$	$4,00 \times 10^{-14}$	$3,05 \times 10^{-12}$	$5,62 \times 10^{-19}$	$1,83 \times 10^{-11}$
300	$6,60 \times 10^{-14}$	$2,86 \times 10^{-21}$	$3,96 \times 10^{-13}$	$2,08 \times 10^{-12}$	$7,20 \times 10^{-17}$	$1,25 \times 10^{-11}$
400	$2,10 \times 10^{-13}$	$5,21 \times 10^{-19}$	$1,26 \times 10^{-12}$	$1,80 \times 10^{-12}$	$9,85 \times 10^{-16}$	$1,08 \times 10^{-11}$
500	$4,34 \times 10^{-13}$	$1,35 \times 10^{-17}$	$2,60 \times 10^{-12}$	$1,77 \times 10^{-12}$	$5,39 \times 10^{-15}$	$1,06 \times 10^{-11}$
600	$7,28 \times 10^{-13}$	$1,29 \times 10^{-16}$	$4,37 \times 10^{-12}$	$1,88 \times 10^{-12}$	$1,84 \times 10^{-14}$	$1,13 \times 10^{-11}$
700	$1,09 \times 10^{-12}$	$6,21 \times 10^{-16}$	$6,54 \times 10^{-12}$	$2,07 \times 10^{-12}$	$4,74 \times 10^{-14}$	$1,25 \times 10^{-11}$
800	$1,52 \times 10^{-12}$	$2,20 \times 10^{-15}$	$9,11 \times 10^{-12}$	$2,35 \times 10^{-12}$	$1,02 \times 10^{-13}$	$1,43 \times 10^{-11}$
900	$2,02 \times 10^{-12}$	$6,12 \times 10^{-15}$	$1,21 \times 10^{-11}$	$2,68 \times 10^{-12}$	$1,93 \times 10^{-13}$	$1,65 \times 10^{-11}$
1000	$2,58 \times 10^{-12}$	$1,43 \times 10^{-14}$	$1,55 \times 10^{-11}$	$3,09 \times 10^{-12}$	$3,31 \times 10^{-13}$	$1,92 \times 10^{-11}$

**Tabela 13-** Coeficientes de velocidade para as reações de abstração:  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_{abs}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) calculados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ			CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ		
	$k_3$	$k_4$	$k_{abs}$	$k_3$	$k_4$	$k_{abs}$
200	$1,17 \times 10^{-12}$	$1,86 \times 10^{-20}$	$7,02 \times 10^{-12}$	$3,87 \times 10^{-13}$	$9,15 \times 10^{-21}$	$2,32 \times 10^{-12}$
300	$2,07 \times 10^{-12}$	$7,92 \times 10^{-18}$	$1,24 \times 10^{-11}$	$5,25 \times 10^{-13}$	$4,63 \times 10^{-18}$	$3,15 \times 10^{-12}$
400	$2,78 \times 10^{-12}$	$1,99 \times 10^{-16}$	$1,67 \times 10^{-11}$	$6,40 \times 10^{-13}$	$1,26 \times 10^{-16}$	$3,84 \times 10^{-12}$
500	$3,43 \times 10^{-12}$	$1,57 \times 10^{-15}$	$2,06 \times 10^{-11}$	$7,75 \times 10^{-13}$	$1,04 \times 10^{-15}$	$4,65 \times 10^{-12}$
600	$4,07 \times 10^{-12}$	$6,81 \times 10^{-15}$	$2,45 \times 10^{-11}$	$9,43 \times 10^{-13}$	$4,67 \times 10^{-15}$	$5,67 \times 10^{-12}$
700	$4,77 \times 10^{-12}$	$1,86 \times 10^{-14}$	$2,86 \times 10^{-11}$	$1,15 \times 10^{-12}$	$1,46 \times 10^{-14}$	$6,93 \times 10^{-12}$
800	$5,52 \times 10^{-12}$	$4,31 \times 10^{-14}$	$3,32 \times 10^{-11}$	$1,40 \times 10^{-12}$	$3,64 \times 10^{-14}$	$8,47 \times 10^{-12}$
900	$6,36 \times 10^{-12}$	$8,60 \times 10^{-14}$	$3,83 \times 10^{-11}$	$1,70 \times 10^{-12}$	$7,71 \times 10^{-14}$	$1,03 \times 10^{-11}$
1000	$7,26 \times 10^{-12}$	$1,54 \times 10^{-13}$	$4,39 \times 10^{-11}$	$2,04 \times 10^{-12}$	$1,45 \times 10^{-13}$	$1,25 \times 10^{-11}$

**Tabela 14** - Coeficientes de velocidade para a Reação 3 de abstração:  $k_{3(1)}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_{3(-1)}$  e  $k_{3(2)}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $k_{abs}$  (em  $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), calculados em M06-2X/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	M06-2X/aug-cc-pVDZ				CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ			
	$k_{3(1)}$	$k_{3(-1)}$	$k_{3(2)}$	$k_{abs}$	$k_{3(1)}$	$k_{3(-1)}$	$k_{3(2)}$	$k_{abs}$
200	$7.20 \times 10^{-12}$	$2.19 \times 10^{+9}$	$9.29 \times 10^{+8}$	$1.29 \times 10^{-11}$	$2.87 \times 10^{-12}$	$2.17 \times 10^{+9}$	$2.93 \times 10^{+8}$	$2.05 \times 10^{-12}$
300	$1.25 \times 10^{-11}$	$9.58 \times 10^{+10}$	$1.60 \times 10^{+10}$	$1.07 \times 10^{-11}$	$6.66 \times 10^{-12}$	$9.40 \times 10^{+10}$	$7.40 \times 10^{+9}$	$2.92 \times 10^{-12}$
400	$1.94 \times 10^{-11}$	$6.53 \times 10^{+11}$	$6.05 \times 10^{+10}$	$9.87 \times 10^{-12}$	$1.21 \times 10^{-11}$	$6.44 \times 10^{+11}$	$3.40 \times 10^{+10}$	$3.64 \times 10^{-12}$
500	$2.82 \times 10^{-11}$	$2.09 \times 10^{+12}$	$1.31 \times 10^{+11}$	$9.99 \times 10^{-12}$	$1.94 \times 10^{-11}$	$2.07 \times 10^{+12}$	$8.25 \times 10^{+10}$	$4.46 \times 10^{-12}$
600	$3.90 \times 10^{-11}$	$4.54 \times 10^{+12}$	$2.18 \times 10^{+11}$	$1.08 \times 10^{-11}$	$2.79 \times 10^{-11}$	$4.39 \times 10^{+12}$	$1.49 \times 10^{+11}$	$5.48 \times 10^{-12}$



## CAPÍTULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE III)

### 7.1 Análise dos pontos estacionários e mecanismos propostos

A Tabela 15 exhibe a contribuição de cada uma das 4 vias no coeficiente global, considerando os resultados obtidos em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e o mecanismo com o  $\pi$ -PC. A Tabela 16 apresenta os coeficientes obtidos com os mesmos níveis de cálculo, porém considerando o mecanismo com o  $\sigma$ -PC. Já a Tabela 17 exhibe a contribuição de cada uma das 4 vias baseados nos resultados M06-2X/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ, considerando a participação do  $\sigma$ -PC nas reações de adição e do PC-abs na Reação 3, como a SEP obtida sugere.

**Tabela 15** – Contribuição, em porcentagem, de cada caminho de reação para o coeficiente de reação global entre DMF + OH, baseados nos coeficientes de velocidade BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e o mecanismo com o  $\pi$ -PC.

Temperatura (K)	BHandHLYP/aug-cc-pVDZ				CCSD(T)/aug-cc-pVDZ// BHandHLYP/aug-cc-pVDZ			
	$k_{add,1}$	$k_{add,2}$	$k_{abs,3}$	$k_{abs,4}$	$k_{add,1}$	$k_{add,2}$	$k_{abs,3}$	$k_{abs,4}$
200	0.0%	99.5%	0.5%	0.0%	0.1%	97.4%	2.6%	0.0%
300	0.4%	86.7%	12.9%	0.0%	1.2%	96.2%	2.6%	0.0%
400	1.2%	56.7%	42.1%	0.0%	4.2%	92.4%	3.4%	0.0%
500	1.8%	34.6%	63.6%	0.0%	8.4%	85.2%	6.4%	0.0%
600	2.2%	22.9%	74.9%	0.0%	12.3%	75.9%	11.8%	0.0%
700	2.5%	17.0%	80.5%	0.0%	44.2%	29.3%	26.5%	0.0%
800	2.7%	13.4%	83.8%	0.0%	38.2%	25.0%	36.8%	0.1%
900	2.9%	11.1%	85.9%	0.1%	32.9%	21.3%	45.6%	0.2%
1000	3.1%	9.5%	87.2%	0.2%	28.5%	18.4%	52.7%	0.4%

Nessa tabela é possível observar diferenças consideráveis entre as contribuições das Reações 1 e 3. O cálculo *single point* reduz a barreira para as duas reações, de 4,24 para 1,54 kcal mol<sup>-1</sup> para a Reação 1 e de 3,38 para 1,38 kcal mol<sup>-1</sup> para a Reação 3, de acordo com as energias relativas exibidas na tabela 5. Como as contribuições de  $k_{add,2}$  e  $k_{abs,4}$  se mantêm praticamente inalteradas e a redução na barreira da Reação 1 é maior, seu impacto no coeficiente global aumenta.

**Tabela 16** – Contribuição, em porcentagem, de cada caminho de reação para o coeficiente de reação global entre DMF + OH, baseados nos coeficientes de velocidade BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e o mecanismo com o  $\sigma$ -PC.

Temperatura (K)	BHandHLYP/aug-cc-pVDZ				CCSD(T)/aug-cc-pVDZ// BHandHLYP/aug-cc-pVDZ			
	$k_{add,1}$	$k_{add,2}$	$k_{abs,3}$	$k_{abs,4}$	$k_{add,1}$	$k_{add,2}$	$k_{abs,3}$	$k_{abs,4}$
200	0.0%	99.2%	0.8%	0.0%	0.05%	55.3%	44.7%	0.0%
300	0.4%	93.6%	6.0%	0.0%	0.77%	60.3%	39.0%	0.0%
400	1.7%	80.0%	18.3%	0.0%	2.96%	64.7%	32.4%	0.0%
500	3.4%	63.8%	32.8%	0.0%	6.39%	65.2%	28.4%	0.0%
600	4.9%	50.8%	44.3%	0.0%	10.09%	62.1%	27.8%	0.0%
700	2.5%	17.0%	80.5%	0.0%	44.20%	29.3%	26.5%	0.0%
800	2.7%	13.4%	83.8%	0.0%	38.16%	25.0%	36.8%	0.1%
900	2.9%	11.1%	85.9%	0.1%	32.88%	21.3%	45.6%	0.2%
1000	3.1%	9.5%	87.2%	0.2%	28.53%	18.4%	52.7%	0.4%

No segundo caso, o fato do cálculo *single point* ter previsto um estado de transição, TS2, abaixo do  $\sigma$ -PC, parece ter impactado significativamente o cálculo dos coeficientes de velocidade. Pode-se perceber que a contribuição da Reação 2 é bastante reduzida em temperaturas baixas, o que não é compatível com as energias de barreira – a barreira obtida em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ é a menor entre as quatro reações, o que se mantém no cálculo *single point*. Entre 700-1000 K as Tabelas 16 e 17 são

idênticas já que nessa faixa de temperaturas a formação do pré-complexo perde importância.

**Tabela 17** – Contribuição, em porcentagem, de cada caminho de reação para o coeficiente de reação global entre DMF + OH, baseados nos coeficientes de velocidade M06-2X/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//M06-2X/aug-cc-pVDZ, considerando a participação do  $\sigma$ -PC nas reações de adição e do PC-abs na Reação 3.

Temperatura (K)	M06-2X/aug-cc-pVDZ				CCSD(T)/aug-cc-pVDZ// M06-2X/aug-cc-pVDZ			
	$k_{add,1}$	$k_{add,2}$	$k_{abs,3}$	$k_{abs,4}$	$k_{add,1}$	$k_{add,2}$	$k_{abs,3}$	$k_{abs,4}$
200	0.0%	49.0%	51.0%	0.0%	0.1%	86.2%	13.7%	0.0%
300	0.5%	63.3%	36.2%	0.0%	0.9%	85.1%	14.0%	0.0%
400	2.1%	68.6%	29.3%	0.0%	3.2%	82.6%	14.3%	0.0%
500	4.6%	66.1%	29.3%	0.0%	6.5%	77.1%	16.3%	0.0%
600	7.2%	58.3%	34.4%	0.1%	10.1%	69.2%	20.7%	0.1%
700	11.1%	58.6%	30.2%	0.1%	15.0%	68.5%	16.4%	0.1%
800	12.7%	47.3%	39.7%	0.3%	17.6%	57.5%	24.6%	0.3%
900	13.7%	37.8%	48.0%	0.6%	19.1%	47.2%	33.0%	0.6%
1000	14.2%	29.9%	55.0%	1.0%	20.0%	38.0%	40.9%	1.1%

O cálculo *single point* para o funcional M06-2X/aug-cc-pVDZ também prevê mais estabilizado que o  $\sigma$ -PC, o que também pede cautela ao analisar a Tabela 18. Mesmo com os desvios associados ao cálculo teórico, é possível prever que a adição a C2 é a rota mais importante para a faixa de temperaturas entre 200-400 K. Pode-se então dizer que esse seja o canal de decomposição atmosférica mais importante do DMF durante o dia, dadas as condições ambientes de aproximadamente 300 K e o importante papel do radical OH como oxidante fotoquímico durante o período do dia antes do pôr-do-sol.

Foram encontrados na literatura dois coeficientes experimentais para a reação de DMF + OH a 300 K. Em um estudo pioneiro sobre alquilfuranos, Bierbach e colaboradores (1991) encontraram um coeficiente  $k_{global} = 13,2 \pm 1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$

molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Décadas depois, quando o uso de furanos substituídos como combustíveis se tornou tema de inúmeros trabalhos, outro grupo estimou um novo coeficiente de velocidade para a reação entre DMF e OH,  $k_{global} = 12,5 \pm 0,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ASCHMANN *et al.*,2011). O coeficiente CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/aug-cc-pVDZ para o mecanismo que inclui a participação do  $\pi$ -PC é de  $k_{global} = 48,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , superestimado em relação ao coeficiente experimental em aproximadamente 4 vezes.

## CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, a superfície de energia potencial para as reação de OH com o 2,5-dimetilfurano foi estudada em detalhes em níveis BHandHLYP/aug-cc-pVDZ e M06-2X-aug-cc-pVDZ e coeficientes de velocidade canônicos foram calculados. Para as reações de adição e a abstração de hidrogênio no grupo metil, nossos resultados indicam que a formação de um intermediário pré-barreira é determinante apenas para temperaturas abaixo de 650 K. Nossa ampla revisão da literatura indica que estes resultados representam o primeiro estudo que esclarece em detalhes o efeito da formação de intermediários pré-barreira na reação entre o radical OH e o 2,5-dimetilfurano, um promissor candidato para substituir a gasolina em um futuro próximo. Essa é uma importante contribuição para o melhor entendimento das reações do DMF e de outros alquilfuranos com o radical hidroxila. O coeficiente de velocidade global indica que a adição de OH é um importante canal de decomposição sob condições atmosféricas, em temperaturas entre 200-300 K, porém nesse cenário a abstração de H seria praticamente desprezível.

Nosso melhor coeficiente, previsto em CCSD(T)/aug-cc-pVDZ //BHandHLYP/aug-cc-pVDZ para o mecanismo que inclui a participação do  $\pi$ -PC é de  $k_{global} = 48,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , aproximadamente 4 vezes maior que o coeficiente experimental disponível na literatura, um desvio esperado para cálculos teóricos. Como é de entendimento comum que o radical OH é o principal oxidante na atmosfera no período diurno, a adição de OH pode representar a principal rota de degradação para o furano e seus derivados durante o dia.

Como possível complementação desse trabalho, pode-se propor a realização dos cálculos de otimização e geometria em níveis *ab initio* mais sofisticados ou a busca de um funcional mais apropriado para trabalhar com moléculas volumosas. Pode-se constatar que, em superfícies de energia potencial onde os pontos estacionários possuem energias eletrônicas parecidas, pequenas alterações nestas podem modificar inteiramente o mecanismo.

Também pode surgir um questionamento a respeito da reatividade de outros furanos substituídos. Em um cenário onde estas moléculas podem ser usadas como combustível renovável, seriam interessante novos estudos que abordem a reatividade comparativa entre esses compostos.

Nossos resultados teóricos podem ser de interesse para especialistas em combustão, visto o potencial de uso de DMF como combustível, e também para químicos-atmosféricos, especialmente aqueles que trabalham com moléculas aromáticas com ligações duplas conjugadas.

## CAPÍTULO IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. **J. Chem. Rev.**, v. 103, p. 4605–4638, 2003.

BABOUL, A. G.; SCHLEGEL, H. B. Improved Method for Calculating Projected Frequencies along a Reaction Path. **J. Chem. Phys.**, v. 107, p. 9413-9417, 1997.

BAER, T.; HASE, W. L. **Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments**. New York , Oxford University Press, Inc. 1996.

BARBOSA, T. S.; NIETO, J. D.; COMETTO, P. M.; LANE, S. I.; BAUERFELD, G. F.; ARBILLA, G. Theoretical calculations of the kinetics of the OH reaction with 2-methyl-2-propen-1-ol and its alkene analogue. **RSC Adv.**, v. 4, p. 20830-20840, 2014.

BIERBACH, A.; BARNES, I.; BECKER, K. H. Rate coefficients for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with furan, 2-methylfuran, 2-ethylfuran and 2,5-dimethylfuran at  $300 \pm 2$  K. **Atmos. Environ.**, v. 26, p. 813-817, 1992.

BINDER, J. B.; RAINES, R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 1979-1985, 2009.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chem.**, v. 12, p. 539–554, 2010.

CABAÑAS, B.; VILLANUEVA, F.; MARTÍN, P.; BAEZA, M. T.; SALGADO, S.; JIMÉNEZ, E. Study of reaction processes of furan and some furan derivatives initiated by Cl atoms. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 1935–1944, 2005.

DUTTA, S.; DE, S.; ALAM, M. I.; ABU-OMAR, M. M.; SAHA, B. Direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass into chemicals and biofuel with metal chloride catalysts. **J. Catal.**, v. 288, p. 8-15, 2012.

FRANCISCO-MÁRQUEZ, M.; ALVAREZ-IDABOY, J. R.; GALANO, A.; VIVIER-BUNGE, A. A Possible Mechanism for Furan Formation in the Tropospheric Oxidation of Dienes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 8797-8802, 2005.

FRIESE, P.; SIMMIE, J.M.; OLZMANN, M. The reaction of 2,5-dimethylfuran with hydrogen atoms – An experimental and theoretical study. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, p. 233–239, 2013.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. GAUSSIAN, INC., WALLINGFORD CT, Gaussian 09, Revision A.02, **2009**.

FUKUI, K. A. A Formulation of the Reaction Coordinate. **J. Phys Chem.**, v. 74, 4161, 1970.



GREENWALD, E. E.; NORTH, S. W.; GEORGIEVSKII, Y.; KLIPPENSTEIN, S. J. A two transition state model for radical-molecule reactions: a case study of the addition of OH to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. **J. Phys. Chem. A**, v. 109, p. 6031-6044, 2005.

GRELA, M. A.; AMOREBIETA, V. T.; COLUSSI, A. J. Very Low Pressure Pyrolysis of Furan, 2-Methylfuran, and 2,5-Dimethylfuran. The Stability of the Furan Ring. **J. Phys. Chem.**, v. 89, p. 38-41, 1985.

GONZALEZ, Z.; SCHLEGEL, H. B. Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 5523-5527, 1990.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964.

JIAO, C. Q.; ADAMS, S. F.; GARSCADDEN, A. Ionization of 2,5-dimethylfuran by electron impact and resulting ion-parent molecule reactions. **Journal of Applied Physics**, v. 106, 2009.

KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equation Using Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133– A1138, 1965.

LIFSHITZ, A.; TAMBURU, C.; SHASHUA, R. Thermal Decomposition of 2,5-Dimethylfuran. Experimental Results and Computer Modeling. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, p. 10655–10670, 1998.

LUC-SY, T.; SIRJEAN, B.; GLAUDE, P.; KOHSE-HÖINGHAUS, K.; BATTIN-LECLERC, F. Influence of substituted furans on the formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in flames. **Proc. Combust.**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.137>, 2014.

OLIVEIRA, R. C. M.; BAUERFELDT, G. F. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2012**, 112, 3132-3140.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C. J.; LIU, Z. Y.; DUMESIC, J. A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, v. 447, p. 982-986, 2007.

SIMMIE, J. M.; CURRAN, H. J. Formation Enthalpies and Bond Dissociation Energies of Alkylfurans. The Strongest C-X Bonds Known? **J. Phys. Chem. A.**, v. 113, p. 5128–5137, 2009.

SIMMIE, J. M.; METCALFE, W. K. Ab Initio Study of the Decomposition of 2,5-Dimethylfuran. **J. Phys. Chem. A.**, v. 115, p. 8877–8888, 2011.

SIRJEAN, B.; FOURNET, R. Unimolecular decomposition of 2,5-dimethylfuran : a theoretical chemical kinetic study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 596—611, 2013.

SIRJEAN, B.; FOURNET, R.; GLAUDE, P.; BATTIN-LECLERC, F.; WANG, W.; OEHLSCHLAEGER, M. A. Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran. **J. Phys. Chem. A.**, v. 117, p. 1371-1392, 2013.

SOMERS, K. P.; SIMMIE, J. M.; GILLESPIE, F.; CONROY, C.; BLACK, G.; METCALFE, W. K.; BATTIN-LECLERC, F.; DIRRENBERGER, P.; HERBINET, O.; GLAUDE, P. A.; DAGAUT, P.; TOGBÉ, C.; YASUNAGA, K.; FERNANDES, R. X.; LEE, C.; TRIPATHI, R.; CURRAN, H. J. A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation. **Combustion and Flame**, 2013.

STEINFELD, J. I.; FRANCISCO, J. S.; HASE, W. L. **Chemical Kinetics and Dynamics**. Upper Saddle River. Prentice Hall, 2nd ed, 1998.560 p.

THANANATTHANACHON, T.; RAUCHFUSS, T. B. Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5- Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 49, p. 6616-6618, 2010.

TOGBÉ, C.; TRAN, L.; LIU, D.; FELSMANN, D.; OßWALD, P.; GLAUDE, P.; SIRJEAN, B.; FOURNET, R.; BATTIN-LECLERC, F.; KOHSE-HÖINGHAUS, K. Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part III: 2,5-Dimethylfuran. *Combustion and Flame*, 2013.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational Transition State Theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 35, p. 159-189, 1984.

WOON, D. E.; DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 1358-1371, 1993.

YANG, P.; CUI, Q.; ZU, Y.; LIU, X.; LU, G.; WANG, Y. Catalytic production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst. **Catalysis Communications**, vol. 66, p. 55-59, 2015.

YOUNG, D. C. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**. New York. John Wiley & Sons, 2011. 370 p. ISBN: 0-471-33368-9.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theor. Chem. Account**, v. 120, p. 215-241, 2008.

ZHANG, W.; DU, B.; MU, L.; FENG, C. Computational study on the mechanism for the reaction of OH with 2-methylfuran. **J. Mol. Struct.**, v. 851 (1-3), p. 353–357, 2008.