



UFRRJ

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

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO TEÓRICO DA OZONÓLISE DO CANFENO EM FASE
GASOSA**

Rodrigo César de Medeiros Oliveira

2012



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

**ESTUDO TEÓRICO DA OZONÓLISE DO CANFENO EM FASE
GASOSA**

RODRIGO CÉSAR DE MEDEIROS OLIVEIRA

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

Junho de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

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

RODRIGO CÉSAR DE MEDEIROS OLIVEIRA

Tese 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 29/06/12.

Glauco Favilla Bauerfeldt, Dr., DEQUIM, ICE, UFRRJ
(Orientador e presidente da banca)

Graciela Arbilla de Klachquin, Dra., DFQ, IQ, UFRJ

Clarissa Oliveira da Silva, Dra., DEQUIM, ICE, UFRRJ

“Os loucos abrem os
caminhos que mais tarde os
sábios percorrem.”

James Joyce

AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai, Joaquim Alves de Oliveira, onde quer que ele esteja. (“I know he’s an angel now, together we’ll be someday...”). Minha mãe e minha irmã mais velha (uma verdadeira mãe e amiga), Maria Aparecida de Medeiros Oliveira e Regina Guimarães, por sempre me apoiarem. Minha eterna gratidão a vocês!!!
- Minha outra irmã, Célia Atkinson, por me mostrar que persistência e determinação são essenciais para realizarmos nossos sonhos. Aos irmãos Reinaldo e Joaquim Renato, por revelarem o significado das palavras humildade e caráter.
- Minha madrinha Mirthes, um anjo repleto de bondade sempre disposto a ajudar e que sempre tem uma palavra de incentivo e carinho. Minha outra madrinha Iraci, por sempre acreditar em mim e me incentivar a seguir em frente.
- Ao orientador Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt, principalmente pela compreensão, conselhos, paciência, amizade, incentivo, confiança e pela oportunidade de trabalho. Nunca me esquecerei das seguidas horas de dedicação e esclarecimentos científicos.
- Minha namorada, amiga e companheira, Catarina De Nigris, por sempre acreditar em mim. Obrigado por todo amor e carinho. Sua compreensão e confiança são inestimáveis e me incentivam a continuar em frente.
- À Prof^a. Dra. Clarissa Oliveira da Silva (UFRRJ), por permitir que utilizássemos as dependências de seu antigo laboratório e pelos conselhos dados.
- Aos companheiros de investigação científica Renato Berutti, Renato Andrade, Rodriguinho, Cinthia, Linnica, Michel, Thaís e Thiago, pelos bons momentos vividos.
- Aos colegas da SICPA Brasil Indústria de Tintas e Sistemas Ltda. Eduardo, Dirceu, George, Johnny, Ana Beatriz, e principalmente ao senhor Ubirajara Magalhães, pelo valor e confiança depositados em mim mesmo sendo apenas um estagiário. Muito obrigado a vocês pela oportunidade de trabalho, hospitalidade, apoio, amizade e paciência.
- Aos amigos Eduardo (Dudu), Rafael, Alessandro, Eduardo (Surfistão), Benedito, Ronildo, Klein, Luiza, Germânia, Renata, Wagner e Renata Sobral (entre outros) pela companhia, por compartilharem os bons momentos e me apoiarem nos momentos difíceis. Vocês são parte importante disto! Amigos virtuais, de longa data ou até mesmo os mais recentes... Se o dia a dia ou a distância não permite nossa convivência, o pensamento em vocês é constante!
- Aos órgãos de fomento CNPq e Faperj, por todo o auxílio financeiro concedido para a realização deste trabalho.
- E por último (porém não menos importante), a Deus.
-

RESUMO

OLIVEIRA, Rodrigo César de Medeiros. **Estudo teórico da ozonólise do canfeno em fase gasosa**. 2012. 175p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Neste trabalho, um modelo para a ozonólise do canfeno, que leva à formação de produtos carbonílicos, foi proposto e discutido com base nas propriedades termoquímicas e dados cinéticos obtidos em nível DFT de cálculo. Nosso mecanismo é iniciado pelo ataque eletrofílico do ozônio à dupla ligação do canfeno e produz o intermediário 1,2,3-trioxolano, o qual se decompõe em radical peroxi e compostos carbonílicos num total de 10 reações elementares. As propriedades termodinâmicas (diferenças de entalpia e entropia) foram calculadas a 298K. Para a avaliação termoquímica, cálculos teóricos foram realizados com os funcionais de densidade B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e conjuntos de base 6-31G(d), 6-31G(2d,2p), 6-31+G(d,p) e 6-31+G(2d,2p). Eventualmente, foram realizados cálculos *single point* para melhorar as energias eletrônicas. Os perfis entálpicos sugerem reações altamente exotérmicas para as etapas individuais, com uma diferença de entalpia global de -179,18 kcalmol⁻¹, determinada em nível B3LYP/6-31+G(2d,2p). As diferenças de energia livre de Gibbs para cada etapa, a 298K, calculadas em níveis B3LYP/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(2d,2p) foram usadas para estimar a composição de uma mistura de produtos finais em condições de equilíbrio com 58% de canfenilona e 42% de 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno. Para a cinética da reação, a etapa bimolecular O₃ + canfeno foi assumida como sendo a etapa determinante do mecanismo global. Um estado de transição para adição de ozônio à dupla ligação foi localizado e os coeficientes de velocidade foram determinados com base na teoria de estado de transição. Este ponto de sela é muito bem representado por uma estrutura fracamente ligada e correções para o erro de superposição de base foram calculadas, seja por considerar o efeito sobre o procedimento de otimização de geometria (descrito aqui como procedimento CP1) ou o efeito do BSSE sobre a energia eletrônica de uma geometria previamente otimizada, incluído *a posteriori* (descrito aqui como CP2). Geometrias otimizadas foram localizadas para o complexo pré-barreira. Entretanto, a investigação dos perfis energéticos destas estruturas sugere que eles não desempenham um papel importante na cinética da ozonólise do canfeno. Os coeficientes de velocidade, calculados a 298K a partir da informação obtida em níveis mPW1K/6-31+G(d,p), CP1/B3LYP//6-31+G(2d,2p) e CP2/B3LYP//6-31+G(2d,2p) (3,62x10⁻¹⁸, 1,12x10⁻¹⁸ e 1,39x10⁻¹⁸ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹) estão em bom acordo com o valor experimental na mesma temperatura, 0,9x10⁻¹⁸ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹ (R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey. Atmos. Environ. 24, 2647 (1990)). O efeito variacional observado foi muito baixo e as razões entre coeficientes de velocidade convencionais e variacionais são menores que 1.06. Na faixa de 100 a 1000K foi observado um comportamento tipo Arrhenius. A importância das correções BSSE para os coeficientes de velocidade finais deve ser destacada. Além disso, este trabalho contribuirá para uma melhor compreensão da química de monoterpenos na atmosfera, assim como as implicações para o fenômeno da poluição.

Palavras chave Terpenos, ozonólise, termoquímica, teoria de estado de transição, coeficiente de velocidade.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Rodrigo César de Medeiros. **Theoretical study of the camphene ozonolysis in gas phase.** 2012. 175p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

In this work, a chemical model for camphene ozonolysis, leading to carbonyl final products, is proposed and discussed on the basis of the thermochemical properties and kinetic data obtained at DFT levels of calculation. The mechanism is initiated by the electrophilic attack of ozone to the double bond in camphene leading to a 1,2,3-trioxolane intermediate, which decomposes to peroxy radicals and carbonyl compounds in a total of 10 elementary reactions. The thermodynamic properties (enthalpy and entropies differences) are calculated at 298K. For the thermochemical evaluation, theoretical calculations are performed with the B3LYP, MPW1PW91 and mPW1K density functionals and the basis sets 6-31G(d), 6-31G(2d,2p), 6-31+G(d,p) and 6-31+G(2d,2p). Eventually, single point calculations adopting the 6-311++G(2d,2p) basis set are performed in order to improve the electronic energies. The enthalpy profiles suggest highly exothermic reactions for the individual steps, with a global enthalpy difference of $-179.18 \text{ kcal mol}^{-1}$, determined at the B3LYP/6-31+G(2d,2p) level. The Gibbs free energy differences for each step, at 298K, calculated at the B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(2d,2p) level, are used to estimate the composition of a final product mixture under equilibrium conditions as 58% of camphenilone and 42% of 6,6-dimethyl- ϵ -caprolactone-2,5-methylene. For the reaction kinetics, the bimolecular $\text{O}_3 + \text{camphene}$ step is assumed to be rate determining in the global mechanism. A saddle point for the ozone addition to the double bond is located and rate constants are determined on the basis of the transition state theory. This saddle point is well represented by a loosely bound structure and corrections for the basis set superposition error (BSSE) are calculated, either by considering the effect over the geometry optimization procedure (here referred as CP1 procedure), or the effect of the BSSE over the electronic energy of a previously optimized geometry, included *a posteriori* (here referred as CP2). Optimized geometries are located for the pre-barrier complex. However, the investigation of the energetic profiles of these structures suggests that they do not play any important role in the kinetics of the ozonolysis of camphene. The rate coefficients, calculated at 298K from the data obtained at the mPW1K/6-31+G(d,p), CP1/B3LYP//6-31+G(2d,2p) and CP2/B3LYP//6-31+G(2d,2p) levels (3.62×10^{-18} , 1.12×10^{-18} and $1.39 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), are found in good agreement with the available experimental data at the same temperature, $0.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey. Atmos. Environ. 24, 2647 (1990)). The observed variational effect was found to be very low and the ratios between conventional and variational rate constants are less than 1.06. In the range from 100 to 1000K the Arrhenius behavior is observed. The importance of the BSSE corrections for the final rate constants must be pointed out. Furthermore, this work will contribute to a better understanding of the chemistry of monoterpenes in the atmosphere, as well as the implications for the phenomena of pollution.

KeyWords Terpenes, ozonolysis, thermochemistry, transition state theory, rate coefficient.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de alguns terpenos emitidos por plantas.....	3
Figura 2: Geometrias dos pontos estacionários envolvidos na reação limoneno + O ₃	10
Figura 3: Estrutura do Canfeno (3A: d-canfeno, 3B: l-canfeno).....	12
Figura 4: Folhas de canfoeiro.....	13
Figura 5: Aproximação do ozônio no plano da ligação olefínica.....	16
Figura 6: Efeito de recruzamento na região do ponto de sela.....	37
Figura 7: Mecanismo proposto de oxidação do canfeno na troposfera.....	42
Figura 8: Desvios médios (%) entre distâncias interatômicas calculadas e experimentais. (1): ozônio (distância OO), óxido nítrico e óxido nitroso (distância NO) e aldeído fórmico (distâncias CH e CO). (2): dioxirana (distâncias CH e CO) e ácido fórmico (distâncias CH, CO 1, CO 2 e OH). Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).....	47
Figura 9: Desvios médios (%) entre ângulos de ligação calculados e experimentais. (1): ozônio (ângulo OOO), óxido nitroso (ângulo ONO) e aldeído fórmico (ângulos HCH e HCO). (2): dioxirana (ângulos HCH e OCO) e ácido fórmico (ângulos HCO, OCO e COH). Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).....	48
Figura 10: Médias dos desvios (%) entre frequências vibracionais calculadas e experimentais para o ozônio, óxido nítrico, óxido nitroso, aldeído fórmico e ácido fórmico. Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).....	49
Figura 11: Desvios médios (%) entre frequências vibracionais calculadas e experimentais para o ozônio. 11A: B3LYP; 11B: MPW1PW91 e 11C: mPW1K. Os valores de desvio estão divididos por modos vibracionais. Da esquerda para direita: 705 cm ⁻¹ (deformação angular); 1042 cm ⁻¹ (estiramento simétrico) e 1110 cm ⁻¹ (estiramento assimétrico). Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).....	50
Figura 12: Algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) analisados (12A: ozonídeo primário do 1-hexeno (SAMUNI <i>et al.</i> , 1998), 12B: ozonídeo primário do canfeno). *Para uma melhor visualização, o restante da cadeia foi omitido da figura.....	51
Figura 13: Algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) analisados (13A: ozonídeo primário do etileno (GILLIES, KUCZKOWSKI, 1972), 13B: ozonídeo primário do canfeno). *Para uma melhor visualização, os hidrogênios na cadeia carbônica foram omitidos da figura.....	52
Figura 14: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o canfeno em diferentes bases e funcionais.....	60
Figura 15: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o ozônio em diferentes bases e funcionais.....	60

Figura 16: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o ozonídeo primário em diferentes bases e funcionais.....	60
Figura 17: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a canfenilona em diferentes bases e funcionais.....	60
Figura 18: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o peroximetileno em diferentes bases e funcionais.....	61
Figura 19: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a dioxirana em diferentes bases e funcionais.....	61
Figura 20: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o ácido fórmico em diferentes bases e funcionais.....	61
Figura 21: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartree) obtidas a 298,15K para o aldeído fórmico em diferentes bases e funcionais.....	61
Figura 22: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o óxido nítrico em diferentes bases e funcionais.....	62
Figura 23: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o óxido nitroso em diferentes bases e funcionais.....	62
Figura 24: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o peroxiradical cíclico em diferentes bases e funcionais.....	62
Figura 25: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno em diferentes bases e funcionais.....	62
Figura 26: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno em diferentes bases e funcionais.....	63
Figura 27: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 1 em diferentes bases e funcionais.....	74
Figura 28: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 2 em diferentes bases e funcionais.....	74
Figura 29: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 3 em diferentes bases e funcionais.....	74
Figura 30: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 4 em diferentes bases e funcionais.....	74
Figura 31: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 5 em diferentes bases e funcionais.....	75
Figura 32: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 6 em diferentes bases e funcionais.....	75
Figura 33: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 7 em diferentes bases e funcionais.....	75
Figura 34: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 8 em diferentes bases e funcionais.....	75

Figura 35: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 9 em diferentes bases e funcionais.....	76
Figura 36: Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol ⁻¹) para a etapa 10 em diferentes bases e funcionais.....	76
Figura 37: Estados estacionários envolvidos na reação de ozonólise do canfeno. 37A: canfeno; 37B: ozônio; 37C: ponto de sela e 37D: ozonídeo primário.....	83
Figura 38: Modos vibracionais que surgem no estado de transição. 38A: estiramento totalmente simétrico da coordenada de reação; 38B-38F: estiramentos C-O simétricos e assimétricos e deformações angulares. Frequências vibracionais correspondentes ao funcional B3LYP e base 6-31G(d) (B1).....	87
Figura 39: Diagramas usados para avaliação de parâmetros geométricos e energéticos do estado de transição. 39A: E° x S _{global} ; 39B: E° x Caráter loose; 39C: v_{imag} x S _{global} e 39D: E° x v_{imag}	95
Figura 40: Coeficientes de velocidade calculados sem correção para o BSSE, com o modelo CP1 e o modelo CP2. 40A: B3LYP; 40B: MPW1PW91 e 40C: mPW1K. As bases utilizadas são 6-31G(d) (B1), 6-31G(2d,2p) (B2), 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).....	109
Figura 41: Caminho de menor energia para a representação B3LYP/6-31G(d) (B1).....	114
Figura 42: Região entre $-2 < s < 2$ para as IRC's B3LYP/6-31+G(d,p) (B3), B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4), mPW1K/6-31+G(d,p) (B3) e mPW1K/6-31+G(2d,2p) (B4).....	115
Figura 43: Região $-2 < s < 2$ para as IRC's. 44A: B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4) sem correção para o BSSE, com correção CP1 e correção CP2 e 43B: mPW1K/6-31+G(2d,2p) sem correção para o BSSE e com correção CP2.....	116
Figura 44: Energias eletrônicas dos monômeros. 45A: monômeros X e X(Y) para o funcional B3LYP; 45B: monômeros X e X(Y) para o funcional mPW1K; 45C: monômeros Y e (X)Y para o funcional B3LYP e 45D: monômeros Y e (X)Y para o funcional mPW1K. Os cálculos foram realizados com a base 6-31+G(2d,2p) (B4).....	118
Figura 45: Potenciais adiabáticos (V_{AG}° , em kcalmol ⁻¹) na região $-2 < s < 2$. 43A: B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4) sem correção para o BSSE, com correção CP1 e correção CP2 e 43B: mPW1K/6-31+G(2d,2p) (B4) sem correção para o BSSE e com correção CP2.....	119
Figura 46: Distâncias interatômicas e ângulos nas IRC's. 46A e 46B: distâncias interatômicas obtidas com os funcionais B3LYP e mPW1K, respectivamente; 46C e 46D: ângulos obtidos com os funcionais B3LYP e mPW1K, respectivamente. Os cálculos foram realizados com a base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1.....	122
Figura 47: Energias relativas (sem correção para o BSSE, com correção CP1 e correção CP2) avaliadas frente aos reagentes isolados (tomados como zero de energia) para o funcional B3LYP (47A) e mPW1K (47B) nas bases 6-31G(d) (B1), 6-31G(2d,2p) (B2), 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).....	128
Figura 48: 48A: Valores de variação da energia livre de Gibbs variacional (ΔG^{var} , em kcalmol ⁻¹) e 48B: Deslocamento variacional da coordenada s . Todos os valores estão na faixa de 100 – 1000K e foram calculados com os funcional B3LYP e base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1 e o funcional mPW1K com as bases 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).....	132

Figura 49: Coeficientes de velocidade calculados com o método CVT na faixa de 100 – 1000 K. Os cálculos foram feitos com o funcional B3LYP e base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1 e o funcional mPW1K com as bases 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4)..... **134**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns NMCOVs emitidos por plantas.....	1
Tabela 2: Classificação dos terpenos de acordo com o número de unidades de isopreno.....	2
Tabela 3: Tempos de decaimento (a) em condições troposféricas típicas (b) calculados para alguns terpenos com relação as reações com radicais OH, radicais NO ₃ e O ₃	4
Tabela 4: Alguns exemplos de COVs e seus produtos de oxidação.....	7
Tabela 5: Coeficientes de velocidade (cm ³ .molécula ⁻¹ .s ⁻¹) para as reações de OH, NO ₃ e O ₃ com alguns terpenos.....	8
Tabela 6: Termos usados na descrição de partículas atmosféricas.....	12
Tabela 7: Funções de partição referentes aos movimentos translacional, vibracional, rotacional e eletrônico, onde ε_i é a energia de cada nível i	40
Tabela 8: Valores de ΔH (kcalmol ⁻¹), ΔS (calmol ⁻¹ K ⁻¹) e ΔG (kcalmol ⁻¹) para o mecanismo a 298,15K nos níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases...	58
Tabela 9: Valores de ($\Delta_{b4,1}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b4,1})$) (em kcalmol ⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.....	65
Tabela 10: Valores de ($\Delta_{b3,1}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b3,1})$) (em kcalmol ⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.....	67
Tabela 11: Valores de ($\Delta_{b4,3}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b4,3})$) (em kcalmol ⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.....	68
Tabela 12: Valores de ($\Delta_{b2,1}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b2,1})$) (em kcalmol ⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.....	70
Tabela 13: Valores de ($\Delta_{b4,2}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b4,2})$) (em kcalmol ⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.....	71
Tabela 14: Valores de $\Delta_f(\Delta_{B3LYP})$ (em kcalmol ⁻¹) para as etapas presentes no modelo químico analisadas em diferentes bases.....	73
Tabela 15: Valores de energia eletrônica (E, hartrees) e energia livre de Gibbs (G, hartrees) para as moléculas envolvidas nas etapas 2 e 7.....	78
Tabela 16: Valores de energia livre de Gibbs (ΔG), constante de equilíbrio (Keq) e rendimento (%) para as Etapas 2 e 7. Valores de energia livre de Gibbs e energia de ativação em kcalmol ⁻¹ e rendimentos em percentagem.....	79
Tabela 17: Distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) para o ozônio, canfeno, ponto de sela e ozonídeo primário em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.....	85
Tabela 18: Parâmetros geométricos (em angstroms, exceto o parâmetro A, medido em radianos), vibracionais (em cm ⁻¹), razões, termos, valores de energia eletrônica (ΔE) e potencial adiabático (E°) e caráter <i>loose</i> (%) obtidos em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases ^a . Energias expressas em kcalmol ⁻¹	92
Tabela 19: Parâmetros geométricos para os pontos de sela para os cálculos sem correção para o BSSE e com correção CP1 (em angstroms, exceto o parâmetro A, medido em radianos), frequências vibracionais (em cm ⁻¹), razões, termos, valores de energia eletrônica e potencial adiabático (em kcalmol ⁻¹) e caráter (%) obtidos em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.....	102

Tabela 20: Energias livres de ativação ΔG^\ddagger (kcalmol^{-1}) e coeficientes de velocidade k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) calculados para a adição de ozônio ao canfeno em nível B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases 6-31G(d) (B1), 6-31G(2d,2p) (B2), 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4). Energias e coeficientes calculados sem correção BSSE e com correções CP1 e CP2.....	104
Tabela 21: Valores de energia eletrônica, E , energia de ponto zero, E° e contribuições térmicas para a entalpia e para a energia livre de Gibbs, CT_H e CT_G , respectivamente. Energias estão expressas em hartrees e contribuições térmicas em kcalmol^{-1} . Os valores foram obtidos em níveis B3LYP e mPW1K em diferentes bases (com e sem correção para o BSSE).....	125
Tabela 22: Diferença de energia eletrônica, ΔE , diferença de energia eletrônica corrigida por energia de ponto zero, ΔE° , diferença de entalpia, ΔH e diferença de energia livre de Gibbs, ΔG . Todos os valores estão expressos em kcalmol^{-1} . Entalpias e Energias livre de Gibbs calculadas a 298,15K. Em todos os cálculos, os valores correspondentes aos reagentes isolados foram assumidos como zero (ver valores absolutos correspondentes aos reagentes na tabela 21). Todos os cálculos foram obtidos em níveis B3LYP e mPW1K em diferentes bases.....	126
Tabela 23: Deslocamentos variacionais da coordenada s (partindo de $s = 0$, em unidades de bohr.uma ^{1/2}), valores máximos de ΔG (ΔG^{var} , em kcalmol^{-1}) e coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) obtidos variacionalmente na faixa 100 – 1000K. Os valores foram calculados com os funcionais B3LYP com a base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1 e mPW1K com as bases 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).....	130

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação geral de adição de OH a duplas ligações.....	14
Esquema 2: Reação geral de adição de NO ₃ a duplas ligações.....	14
Esquema 3: Sequência de reações sofridas pelos radicais alquil na troposfera.....	15
Esquema 4: Decomposição do ozonídeo primário.....	17
Esquema 5: Avaliação sistemática de aumento da base e seus efeitos sobre as propriedades termoquímicas.....	64

LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

Å.....	ngstron(s)
σ	Fator de simetria
ΔG	Variaco da energia livre de Gibbs
ΔH	Variaco da entalpia
ΔS	Variaco da entropia
ν_{imag}	Frequncia imaginária
μ_s	Massa reduzida para o movimento através da superfície divisória
μm	Micrmetros
π	(pi) 3,1416
Π	Produtrio
Σ	Somatrio
+	Funo difusa para átomos pesados
++	Funo difusa para átomos leves
°	Graus
bar.....	Unidade de presso
B3LYP.....	Método híbrido de três parâmetros de Becke que usa funo de correlaco LYP (do inglês " <i>Becke's three-parameter hybrid method employing the LYP correlation function</i> ")
BIOCOVs.....	Compostos orgânicos voláteis biogênicos
BSSE.....	Erro de superposio do conjunto de bases (do ingls " <i>Basis set superposition error</i> ")
c.....	Constante de velocidade da luz
CASSCF.....	Campo auto-consistente com espao ativo completo (do ingls " <i>Complete active space multiconfiguration</i> ")
CC.....	Do ingls " <i>Coupled cluster</i> "
CI.....	Interao de configurao (do ingls " <i>Configuration interaction</i> ")
CIS.....	Interao de configurao com excitao simples (do ingls " <i>Configuration interaction with single excitations</i> ")
CISD.....	Interao de configurao com excitao simples e duplas (do ingls " <i>Configuration interaction with single and double excitations</i> ")
CISDQT.....	Interao de configurao com excitao simples, duplas, triplas e quadruplas (do ingls " <i>Configuration interaction with single, double, triple and quadruple excitations</i> ")
CCSD.....	" <i>Coupled cluster</i> " com excitao simples e duplas (do ingls " <i>Coupled cluster with single and double excitations</i> ")
CCSDT.....	" <i>Coupled cluster</i> " com excitao simples, duplas e triplas (do ingls " <i>Coupled cluster with single, double and triple excitations</i> ")
CCSD(T).....	" <i>Coupled Cluster</i> " com excitao simples e duplas e excitao triplas com correoes quase perturbativas (do inglês " <i>Coupled cluster with single, double and including perturbative correction for triple excitations</i> ")
COVs.....	Compostos orgânicos voláteis
CT.....	Contribuio térmica
DFT.....	Teoria do Funcional de Densidade (do inglês " <i>Density Functional Theory</i> ")
E.....	Energia eletrnica
Epz.....	Energia de ponto zero

E^0	Barreira de energia potencial adiabática ou energia eletrônica com correção de ponto zero
E_0	Diferença entre as energias dos estados de transição e os reagentes incluindo a correção de ponto zero vibracional
E_a	Energia de ativação
f.....	Funcional MPW1PW91 ou mPW1K
FREQ.....	Cálculo de frequências
g.....	Degenerescência eletrônica
Ghz.....	Gigahertz
G03W.....	Pacote GAUSSIAN 2003
h.....	Constante de Planck
H.....	Termo entálpico (entalpia)
IRC.....	Coordenada de reação intrínseca (do inglês “ <i>Intrinsic coordinate reaction</i> ”)
I_a, I_b e I_c	Momentos de inércia da molécula
k.....	Constante de velocidade
K_B	Constante de Boltzmann
LCAO.....	Combinação linear de orbitais atômicos (do inglês “ <i>Linear combination of atomic orbitals</i> ”)
M.....	Massa molecular
MB.....	Megabytes
MCSCF	Campo auto-consistente em espaço multiconfiguracional (do inglês “ <i>Multiconfigurational self-consistent field</i> ”)
MP2.....	Teoria perturbativa de Møller-Plesset de segunda ordem (do inglês “ <i>Second-order Møller–Plesset perturbation theory</i> ”)
mPW1K.....	Método híbrido que resulta da modificação do funcional de troca corrigido do gradiente Perdew-Wang, com um parâmetro otimizado para gerar melhores resultados cinéticos (do inglês “ <i>Hybrid method that is a modified version of the Perdew-Wang gradiente corrected exchange functional, with one parameter optimized to give the best fit to the kinetic data</i> ”)
MPW1PW91....	Método híbrido que usa termos de troca modificados Perdew-Wang e termos de correlação Perdew-Wang 91 (do inglês “ <i>Hybrid method that uses modified Perdew-Wang exchange and Perdew-Wang 91 correlation function</i> ”)
N^\ddagger	Número de estado de transição
N_{reat}^\ddagger	Número de trajetórias reativas
NMCOVs.....	Compostos orgânicos voláteis não-metano
OPT.....	Cálculo de otimização de energia
p.....	Função de polarização para átomos leves
P.....	Pressão
PES.....	Superfície de energia potencial (do inglês “ <i>Potencial Energy Surface</i> ”)
Q.....	Função de partição total
rad	Radianos
rms	Raiz quadrática média (do inglês “ <i>Root media square</i> ”)
R_{OC}	Soma das distâncias entre os átomos O_1 e C_1 e O_2 e C_2
R_{OO}	Soma das distâncias entre os átomos O_1 e O_2 e O_2 e O_3
ROO^\ddagger	Intermediários de Criegee vibracionalmente excitados
ROO^*	Intermediários de Criegee eletronicamente excitados
S	Termo entrópico (entropia)
SCF.....	Campo auto-consistente (do inglês “ <i>self-consistent field</i> ”)
s.....	Coordenada de reação

$\langle S^2 \rangle$	Autovetor do spin total
S_{global}	Soma entre os termos atrativo e repulsivo
t	Tempo
T	Temperatura
T_{at}	Termo atrativo
T_{rep}	Termos repulsivos
TS	Estado de transição
uma	Unidade de massa atômica
U	Energia interna
uni	Unimolecular
V	Volume
VDW	van der Waals
x	Funcional B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K
X, Y	Fragmentos
X^\ddagger	Estado de transição
XY	Supermolécula

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. Materiais Particulados	11
2.2. Canfeno	12
2.3. Mecanismos Gerais de Oxidação	13
2.3.1. Reações com radicais OH.....	14
2.3.2. Reações com radicais NO ₃	14
2.3.3. Semelhanças entre as reações dos radicais OH e NO ₃	14
2.3.4. Reações com ozônio.....	16
3. OBJETIVOS	19
3.1. Objetivos Específicos	19
4. METODOLOGIA	20
4.1. Métodos Computacionais	20
4.2. Métodos Teóricos	24
4.2.1. Método <i>ab initio</i>	24
4.2.2. Teoria do Funcional de Densidade.....	26
4.2.3. Superfície de Energia Potencial.....	27
4.2.4. Teoria de Estado de Transição.....	28
4.2.4.1. Hipóteses fundamentais da teoria de estado de transição.....	29
4.2.4.2. Interpretação termodinâmica da teoria de estado de transição.....	33
4.2.4.3. Teoria de estado de transição variacional.....	36
4.2.5. Propriedades Termoquímicas.....	38
4.2.5.1. Funções de Partição.....	38
4.2.5.2. Energia interna, entalpia e entropia.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 1	41
5.1. Proposta Mecanística	41
5.2. Propriedades Moleculares	43
5.3. Conclusões Parciais 1	53

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 2	54
6.1. Termoquímica	54
6.2. Análise de Perfis Entálpicos	57
6.3. Análise dos Efeitos do Funcional e da Base sobre as Propriedades Termoquímicas	64
6.3.1. Efeito global do aumento da base.....	65
6.3.2. Efeito da inclusão de função difusa em base com pequeno espaço de funções de polarização.....	66
6.3.3. Efeito da inclusão de funções de polarização com maior momento angular em base com função difusa	68
6.3.4. Efeito da inclusão de funções de polarização com maior momento angular em base sem função difusa.....	69
6.3.5. Efeito da inclusão de função difusa em base com funções de alto momento angular.	70
6.4. Considerações acerca de Equilíbrio	72
6.5. Energias Eletrônicas somadas às Contribuições Térmicas de Gibbs	77
6.6. Conclusões Parciais 2	80
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO 3	82
7.1. Cinética da Ozonólise do Canfeno	82
7.2. Parâmetros Geométricos e Frequências Vibracionais do Ponto de Sela	83
7.3. Análise do Potencial Adiabático Clássico	89
7.4. Inclusão da Correção para BSSE	96
7.5. Cálculo dos Coeficientes de Velocidade	103
7.6. Conclusões Parciais 3	111
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO 4	113
8.1. Caminho de Menor Energia e Dinâmica de Reação	113
8.2. Modificações Estruturais no Caminho de Menor Energia	120
8.3. Intermediário Pré-Barreira	123
8.4. Cálculo Variacional	129
8.5. Conclusões Parciais 4	135
9. CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	137
9.1. Conclusões Finais	137
9.2. Perspectivas	140

10. BIBLIOGRAFIA	141
11. ANEXOS	151
Anexo A	153
Anexo B	155
Anexo C	159
Anexo D	160
Anexo E	161
Anexo F	162
Anexo G	163
Anexo H	164
Anexo I	166
Anexo J	168
Anexo K	169
Anexo L	170
Anexo M	171
Anexo N	172
Anexo O	173
Anexo P	174

1. INTRODUÇÃO

Desde meados de 1960 sabe-se que o isopreno (2-metil-1,3butadieno) é emitido na atmosfera pelas plantas (RASMUSSEN, WENT, 1965). Estudos ocorridos a partir da década de 1970 mostraram que uma grande variedade de compostos orgânicos voláteis não-metano (NMCOVs) são emitidos pela vegetação (RASMUSSEN, 1970; AREY *et al.*, 1991; GOLDAN *et al.*, 1993; CICCIOIOLI *et al.*, 1993; KÖNIG *et al.*, 1995; AREY *et al.*, 1995). A **tabela 1** lista alguns NMCOVs emitidos por plantas, escolhidos por terem significativa representatividade (ver também **figura 1**).

Tabela 1 - Alguns NMCOVs emitidos por plantas. **Fonte:** ATKINSON, AREY, 1998.

Classe de NMCOVs	NMCOVs	Fórmula Química
Alcanos	n-hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
	alcanos $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (n = 10-17)
Alcenos	isopreno	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$
	monoterpenos $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	Figura 1
	sesquiterpenos $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	Figura 1
Álcoois	Metanol	CH_3OH
	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	linalol	Figura 1
Aldeídos	n-hexanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
	<i>trans</i> -2-hexanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$
Cetonas	6-metil-5-hepten-2-ona	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
	cânfora	Figura 1
Éteres	1,8 cineol	Figura 1
Ésteres	acetato de 3-hexenila	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$
	acetato de bornila	Figura 1

Entre as fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos (BIOCOVs) mais comuns estão as plantas, os microorganismos e a queima de biomassa. Essas fontes são fortemente influenciadas por atividades humanas, as quais têm causado mudanças significativas na magnitude e na distribuição das emissões naturais desde o século XVIII.

As emissões naturais de compostos orgânicos voláteis (COVs) superam as emissões de fontes antropogênicas em uma escala global. Por serem mais reativos que os COVs antropogênicos, de uma forma geral, os BIOCOVs formam um grupo dominante na química da baixa troposfera e na camada de inversão (TRAINER *et al.*, 1987).

Os terpenos representam os BIOCOVs mais abundantes emitidos por plantas, com uma taxa de emissão global estimada em aproximadamente 1150 Tg.ano⁻¹ de carbono (GILL *et al.*, 2002). Em geral possuem estruturas acíclicas, monocíclicas e bicíclicas, e ocorrem na natureza como hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, aldeídos e éteres (LEONARDO *et al.*, 2010).

Os terpenos são constituídos exclusivamente de unidades C₅ de isopreno (CH₂=C(CH₃)-CH=CH₂). Diferem entre si pelos grupos funcionais e pela cadeia carbônica principal. São empregados principalmente na composição de fragrâncias e aromas, assim como nas indústrias farmacêutica e química. São classificados de acordo com o número de unidades de isopreno (**tabela 2**).

Tabela 2 - Classificação dos terpenos de acordo com o número de unidades de isopreno. **Fonte:** <http://chemicaland21.com/specialtychem/perchem/CAMPHENE.htm>.

Classe	Número de isoprenos	Exemplos
Hemiterpeno	1 (C ₅ H ₈)	encontrados em associação com alcalóides, cumarinas e flavonóides
Monoterpenos	2 (C ₅ H ₈)	geraniol, citronela, pineno, nerol, citral, cânfora, mentol, limoneno, tujeno
Sesquiterpenos	3 (C ₅ H ₈)	nerolidol, farnesol
Diterpenos	4 (C ₅ H ₈)	phytol, vitamina A1
Triterpenos	6 (C ₅ H ₈)	esqualeno
Tetraterpenos	8 (C ₅ H ₈)	caroteno (pró-vitamina A1)
Politerpenos	>10 (C ₅ H ₈) _n	

Os terpenos constituem uma vasta classe de compostos orgânicos encontrados em óleos essenciais, os quais são obtidos quando partes de alguns tipos de plantas são destiladas. A maioria das plantas que produzem terpenos são coníferas (árvores verdes e arbustos como pinho e cipreste), plantas do gênero *Myrtus*, e árvores e arbustos do gênero *Citrus* (MANAHAM, 2008).

Entre os terpenos mais abundantes emitidos na troposfera estão α -pineno, β -pineno, limoneno e linalol (**figura 1**) (GUENTHER *et al.*, 1995). Estes, junto com o isopreno, representam mais da metade das emissões de COVs da vegetação (GILL *et al.*, 2002). Estimativas para a América do Norte sugerem que das aproximadamente 86 Tg.ano⁻¹ de BIOCOVs emitidas, 30% corresponde ao isopreno, 30% ao metanol, 20% a monoterpenos e sesquiterpenos, 8% aos derivados do hexeno e 5% a 2-metil-3-buten-2-ol, sendo os 7% restantes para espécies não-reativas (GUENTHER *et al.*, 2000).

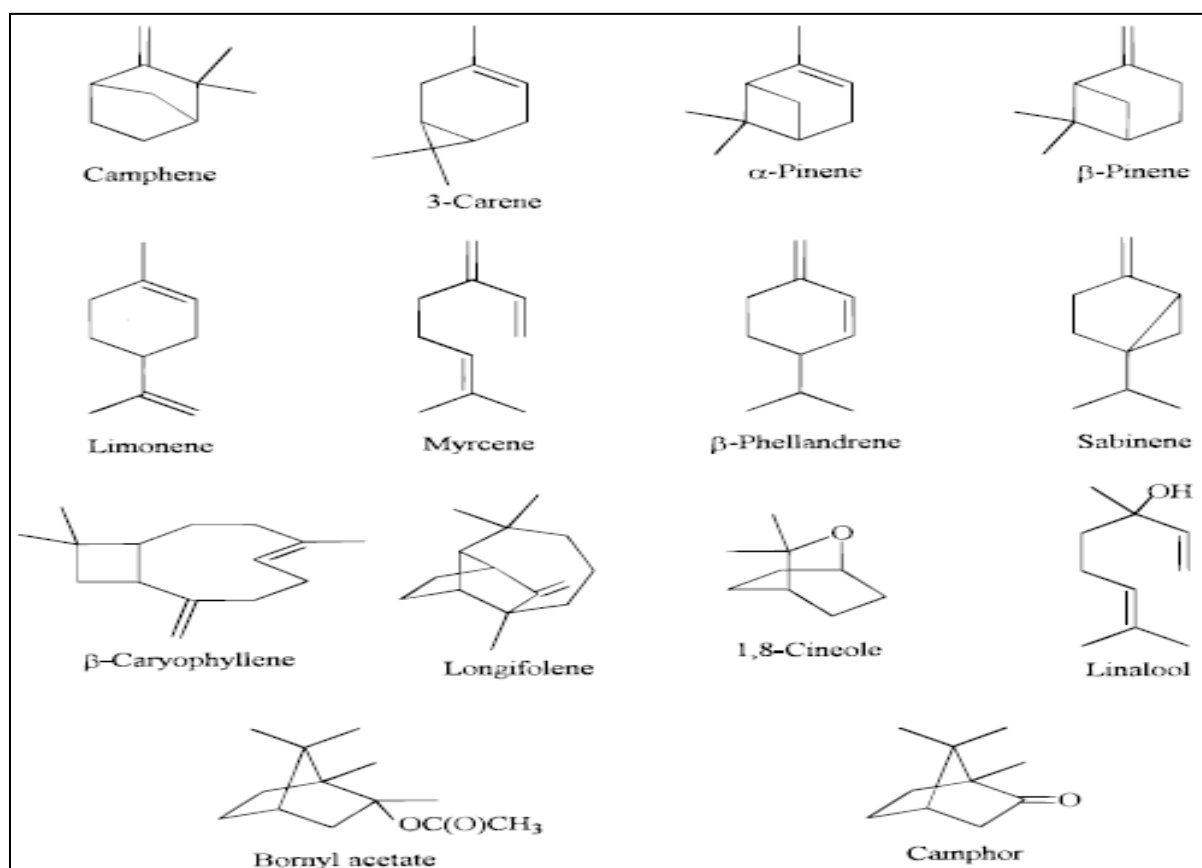


Figura 1 - Estruturas de alguns terpenos emitidos por plantas. **Fonte:** ATKINSON; AREY, 1998.

Os coeficientes de velocidade para as reações em fase gasosa para muitos dos BIOVOCs emitidos pela vegetação, com radicais OH, radicais NO_x e O₃ já foram determinados (ATKINSON, 1991; GROSJEAN, GROSJEAN, 1994; RUDICH *et al.*, 1995; RUDICH *et al.*, 1996; SMITH *et al.*, 1996; ATKINSON, 1996).

Os coeficientes de velocidade medidos podem ser combinados com as concentrações troposféricas dos radicais OH, radicais NO₃ e O₃ para calcular os tempos de meia vida dos BIOVOCs (**tabela 3**).

Tabela 3 - Tempos de decaimento (a) em condições troposféricas típicas (b) calculados para alguns terpenos com relação as reações com radicais OH, radicais NO₃ e O₃. **Fonte:** ATKINSON, AREY, 1998.

BIOCOV	tempo de decaimento para reação com		
	OH	NO ₃	O ₃
isopreno	1,4 h	1,6 h	1,3 dias
canfeno	2,6h	1,7 h	18 dias
3-careno	1,6 h	7 min	11 h
limoneno	50 min	5 min	2,0 h
mirceno	40 min	6 min	50 min
β-felandreno	50 min	8 min	8 h
α-pineno	2,6 h	11 min	4,6 h
β-pineno	1,8 h	25 min	1,1 dia
sabineno	1,2 h	7 min	4,6 h
β-cariofileno	40 min	4 min	2 min
longifoleno	3,0 h	1,6 h	>33 dias
metanol	12 dias	~ 1 ano	>4,5 anos
2-metil-3-buten-2-ol	2,1 h	8 dias	1,7 dia
cis-3-hexen-ol	1,3 h	4,1 h	6 h
linalol	50 min	6 min	55 min
1,8-cineol	1 dia	1,5 ano	>4,5 anos
acetato de cis-3-hexenila	1,8 h	4,5 h	7 h
6-metil-5-hepta-2-ona	55 min	9 min	1,0 h

(a): tempo de decaimento do composto calculado para 1/e de sua concentração inicial; (b): concentrações (em molécula.cm⁻³) de HO·, média diurna de 12 h de 2,0x10⁶, NO₃, média noturna de 12 h de 5x10⁸, e O₃, média de 24 horas de 7x10¹¹.

A **tabela 3** indica que muitos dos BIOCOVS apresentados (isopreno, 3-careno, limoneno, mirceno, β-cariofileno, entre outros) são altamente reativos na troposfera, com tempos de meia vida que variam de poucas horas a alguns minutos. Vale a pena destacar o sesquiterpeno β-cariofileno, cuja reação com O₃ resulta em um tempo de meia vida de 2 minutos.

Os produtos da oxidação de monoterpenos contribuem para a formação de aerossóis orgânicos secundários (WENT, 1960). Considerando a taxa de emissão dos monoterpenos, estimada em 10-50% do total de massa emitida de BIOCOVS, uma caracterização correta e detalhada dos caminhos de degradação atmosférica é necessária para compor um modelo mais completo para fenômenos atmosféricos relevantes (NGUYEN *et al.*, 2009). Dentre estes estão a formação dos aerossóis orgânicos secundários, urbanos e rurais, a capacidade oxidativa da atmosfera e a formação de poluentes secundários, como por exemplo, aldeído fórmico, radicais peroxinitrato e ozônio.

2. REVISÃO DA LITERATURA

As reações de monoterpenos em fase gasosa receberam muita atenção durante a década de 90 e muitos pesquisadores têm investigado a oxidação atmosférica de monoterpenos (HAKOLA *et al.*, 1994; CALOGIROU *et al.*, 1995; CALOGIROU *et al.*, 1997; BERNDT, BÖGE, 1997; GROSJEAN, GROSJEAN, 1997; HALLQUIST *et al.*, 1997; SHU *et al.*, 1997; VINCKIER *et al.*, 1997; WÄNGBERG *et al.*, 1997; ALVARADO *et al.*, 1998; ATKINSON, 1997; NOZIÈRE *et al.*, 1999; JANG, KAMENS, 1999; JAOUI, KAMENS, 2001; JAOUI, KAMENS, 2002; JAOUI, KAMENS, 2003). Apesar do recente progresso, no entanto, o mecanismo de reação de monoterpenos está longe de ser totalmente entendido, mesmo para o α -pineno e β -pineno. β -pineno junto com α -pineno, d-limoneno, Δ^3 -careno, 1,8-cineol, β -felandreno, micreno, canfeno e sabineno, que correspondem pelos terpenos mais emitidos de fontes biogênicas nos Estados Unidos (LAMB *et al.*, 1993; GUENTHER *et al.*, 1994; GERON *et al.*, 2000; SEUFERT, 1997).

A maioria dos estudos experimentais sobre oxidação atmosférica é realizada em câmaras, embora alguns compostos tenham sido detectados ao ar livre. Experimentos em câmara são realizados usando ozônio, radical hidroxila e NO_x . Estes estudos são feitos em câmaras de reação (com volumes que variam de centenas a vários milhares de litros) em condições estáticas, a temperatura e pressão atmosférica ambientes. Dentre os procedimentos analíticos usados estão a cromatografia gasosa (com ionização em chama, espectrômetro de massa e infravermelho com transformada de Fourier), infravermelho com transformada de Fourier em longo caminho ótico *in situ* (TUAZON *et al.*, 1990; SKOV, 1992; HATAKEYAMA, 1989; WÄNGBERG, 1997).

Entre os terpenos estudados incluem-se (citando os trabalhos mais relevantes em cada caso): α -pineno (GROSJEAN *et al.*, 1992), β -pineno (GROSJEAN *et al.*, 1992, PALEN *et al.*, 1992), limoneno (GROSJEAN *et al.*, 1992). Estes estudos identificaram e determinaram o rendimento dos produtos carbonílicos formados, assim como obtiveram dados cinéticos (coeficientes de velocidade e tempos de meia vida) para as reações estudadas.

Pesquisas realizadas em câmaras com vários terpenos reagindo com ozônio mostram que a maioria dos produtos obtidos da degradação oxidativa resulta da clivagem oxidativa das ligações olefínicas (FLYNN *et al.*, 1987; GROSJEAN *et al.*, 1993; HAKOLA *et al.*, 1994) e contribui para a formação de COVs que, por sua vez, são elementos importantes para a

definição do clima e da qualidade do ar. No entanto, existem incertezas significantes no impacto ambiental causado pelos aerossóis devido ao conhecimento limitado a respeito de suas origens, composições, propriedades, e mecanismos de formação (FUZZI *et al.*, 2006). A **tabela 4** apresenta alguns COVs e seus produtos de oxidação.

Tabela 4 - Alguns exemplos de COVs e seus produtos de oxidação. **Fonte:** DA SILVA, 2000.

COV precursor	COVs formados por oxidação
Limoneno	formaldeído, 4-acetil-1-metil-ciclohexeno, ciclohexanona, ácido fórmico e ácido acético
α -Pineno	6-metil-5-hepten-2-ona
β -Pineno	formaldeído, acetona, hexanona, nopinona
Canfeno	canfenilona
Sabineno	4-isopropilbicyclo(3.1.0)hexan-1-ona
Estireno	formaldeído, benzaldeído
Vinilciclohexeno	formaldeído e ácido fórmico
Hidrocarbonetos saturados e insaturados, ácidos graxos	aldeídos

A reação do ozônio com compostos que possuem duplas ligações leva à formação de vários produtos carbonilados. Este tipo de reação é conhecida desde o final da década de 1940 (CRIEGEE, WENNER, 1949) e geralmente tem sido usada para identificar a posição de uma dupla ligação em uma molécula. O ataque do ozônio à dupla ligação gera um ozonídeo primário, o qual é altamente instável e se decompõe gerando birradicais altamente energéticos (intermediários de Criegee) e compostos carbonilados.

A adição eletrofílica do ozônio depende fortemente do número e da natureza dos substituintes na dupla ligação. A **tabela 5** apresenta valores de coeficientes de velocidade para alguns terpenos. A reatividade dos terpenos frente ao ozônio se estende por cinco ordens de grandeza, o que gera tempos de meia vida que variam de minutos a dias. A cinética e os mecanismos das reações dos radicais OH e NO₃ e do O₃ com alquenos simples, cicloalquenos e dienos conjugados sob condições troposféricas vem sendo amplamente estudados, porém a compreensão global dos mecanismos de reação do ponto de vista microscópico ainda é assunto em aberto na literatura mesmo para as reações com o radical hidroxila.

Tabela 5 - Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para as reações de OH, NO_3 e O_3 com alguns terpenos. **Fonte:** CALOGIROU *et al.*, 1999.

Terpeno	OH ($\times 10^{11}$)	NO_3 ($\times 10^{14}$)	O_3 ($\times 10^{18}$)
<i>Acíclico</i>			
Linalol	15,9 ^a	1120 ^a	430 ^a
Mirceno	21,5 ^b	1110 ⁱ	490 ^c
Ocimeno	25,2 ^b	2220 ⁱ	560 ^c
<i>Monocíclico</i>			
α -Humuleno	29,2 ^d	3500 ^d	11700 ^e
<i>p</i> -Cimeno	1,5 ^g	0,099 ^g	<0,05 ^c
Limoneno	17,1 ^e	1220 ^e	210 ^c
α -Felandreno	31,3 ^e	7300 ^e	2980 ^e
β -Felandreno	16,8 ^h	800 ^h	47 ^h
α -Terpineno	36,3 ^e	14000 ^e	21100 ^e
γ -Terpineno	17,7 ^c	2900 ^c	140 ^c
<i>Bicíclico</i>			
Canfeno	5,3 ^f	66 ^f	0,9 ^f
2-Careno	8,0 ^g	2150 ^g	240 ^c
3-Careno	8,8 ^c	910 ^c	37 ^c
β -Cariofileno	19,7 ^d	1900 ^d	11600 ^e
1,8-cineol	1,1 ^g	0,017 ^g	<0,15 ^c
α -Pinoeno	5,4 ^c	616 ^c	86,6 ^c
β -Pinoeno	7,9 ^c	251 ^c	15 ^c
Sabineno	11,7 ^f	1010 ^f	86 ^c
<i>Tricíclico</i>			
α -Cedreno	6,7 ^d	820 ^d	27,8 ^c
α -Copaeno	9,0 ^d	1600 ^d	158 ^e
Longifoleno	4,7 ^d	68 ^d	<0,7 ^d

^a Atkinson *et al.* (1995).

^b Atkinson *et al.* (1986).

^c Atkinson *et al.* (1990a).

^d Shu e Atkinson *et al.* (1995).

^e Shu e Atkinson *et al.* (1994).

^f Atkinson *et al.* (1990b).

^g Corchnoy e Atkinson (1990).

^h Shorees *et al.* (1991).

ⁱ Atkinson *et al.* (1985).

O avanço das técnicas computacionais vem permitindo a investigação de modelos cinéticos com base nos dados experimentais disponíveis na literatura. Tais modelos contribuem para um melhor entendimento dos resultados experimentais obtidos para as reações de terpenos em fase gasosa e contribuem para a melhoria dos modelos atmosféricos para a simulação da qualidade do ar nas zonas rural e urbana. Além disso, metodologias quanto-mecânicas possuem caráter preditivo e trazem não somente explicações satisfatórias sobre os experimentos já realizados, como também sugerem realizações de novos experimentos que venham a identificar etapas e possíveis novas estruturas previstas para intermediários e produtos de reação.

A compreensão da cinética de uma reação em fase gasosa, do ponto de vista molecular, é de suma importância para a química atmosférica.

A ozonólise de alquenos (incluindo terpenos) tem sido estudada por métodos teóricos usando Teoria de Funcional de Densidade e, eventualmente, correções da energia realizadas por cálculos *single point* sobre estruturas previamente otimizadas em níveis teóricos que oferecem maior acurácia, como CCSD e CCSD(T) com bases estendidas. Exemplos de bases usadas são 6-31G(d,p) (GUTBROD *et al.*, 1997), 6-311+G(2d,p) (CHAN, HAMILTON, 2003), 6-311++G(d,p) (KUWATA *et al.*, 2005) e 6-31G(d) (JIANG *et al.* 2010).

Uma técnica para melhorar a energia baseada em cálculos CCSD(T) foi proposta (LEI *et al.*, 2000): CCSD(T)/6-31G(d) + CF, sendo o fator de correção CF a diferença entre as energias MP2/6-31G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) e aplicada ao estudo da ozonólise do limoneno (JIANG *et al.*, 2010). O uso da base pequena com o método *ab initio* CCSD(T) não se mostra comprometido pelo tamanho do sistema, assim como o cálculo MP2, de menor custo computacional que o CCSD(T) na base estendida 6-311++G(d,p). Dessa forma, correções para a energia podem ser obtidas.

Entre os funcionais mais utilizados encontram-se o B3LYP, BHandHLYP, MPWPW91, mPW1K. Além disso, encontram-se na literatura estudos tipo *benchmark* (que pretendem estabelecer uma referência) para avaliação de diversas famílias de funcionais (ZHAO *et al.*, 2009).

Os mecanismos propostos para a adição de ozônio envolvem, em sua maioria, a busca por intermediários complexos, pré-barreira, estados de transição e o produto (ozonídeo) primário (**figura 2**). Além disso, o método da Coordenada de Reação Intrínseca (IRC) é usado a fim de verificar se o estado de transição realmente conecta os reagentes ao produto.

Um grande obstáculo na elucidação de mecanismos de reação em fase gasosa é determinar como os intermediários de Criegee altamente reativos se comportam e reagem. Inúmeros caminhos reacionais são possíveis, os quais podem originar inúmeros produtos. Tais produtos podem ser tão reativos quanto seus intermediários de origem (KROLL *et al.*, 2001).

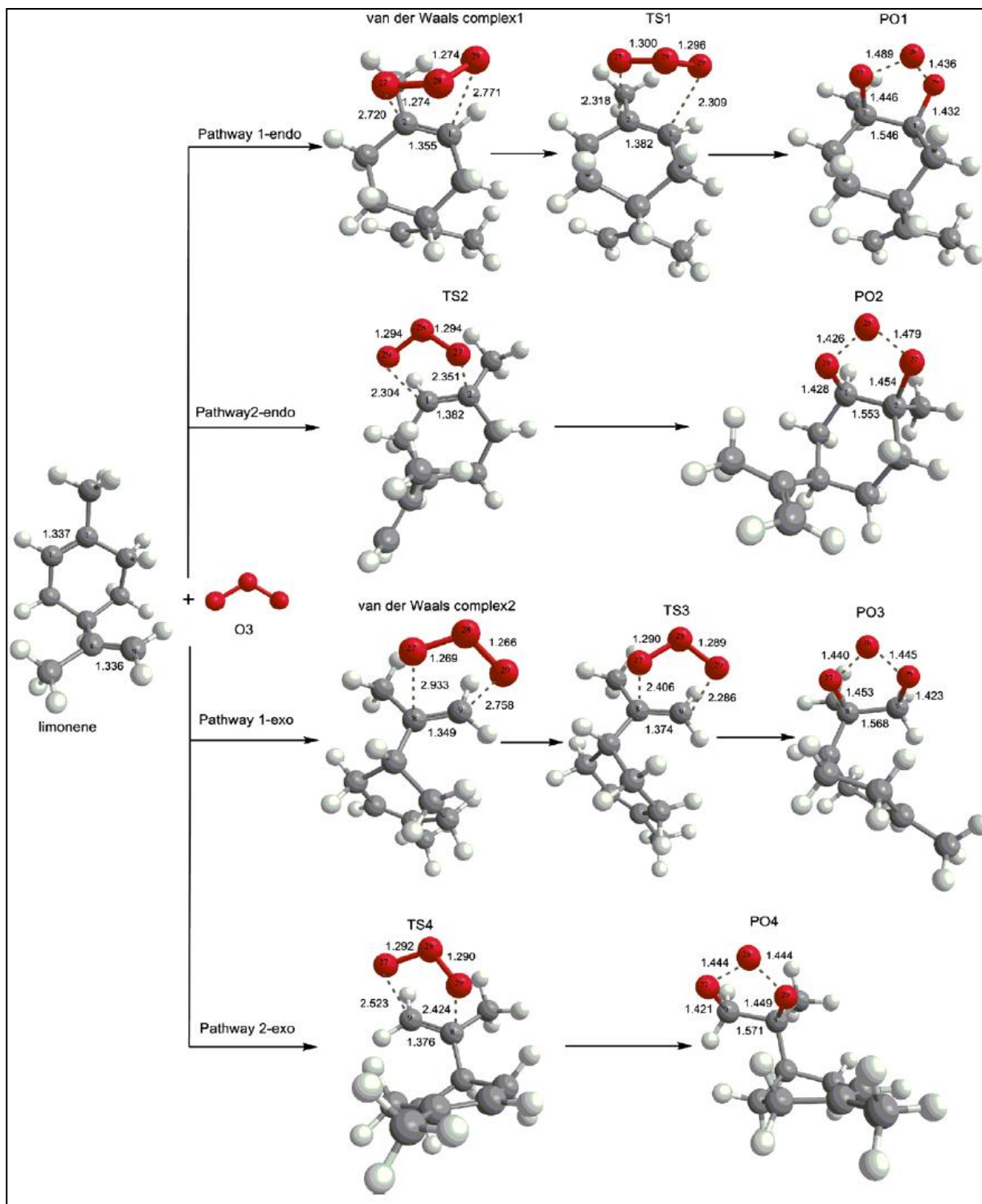


Figura 2 - Geometrias dos pontos estacionários envolvidos na reação limoneno + O₃. **Fonte:** JIANG *et al.*, 2010.

Os trabalhos se propõem a descrever principalmente a primeira etapa elementar (adição eletrofílica do ozônio à dupla ligação) e alguns deles apresentam coeficientes de velocidades calculados pela teoria de estado de transição convencional (ZHANG, ZHANG, 2005; LEONARDO *et al.*, 2008; NGUYEN, 2009; CHAN, HAMILTON, 2002; KUWATA, VALIN, 2007), ou variacional (SUN *et al.*, 2011) e RRKM (ZHANG, ZHANG, 2005; KUWATA *et al.*, 2011).

2.1. Materiais Particulados

Materiais particulados são compostos de uma infinidade de materiais e podem consistir de sólidos ou líquidos (gotas) (**tabela 6**). Geram aerossóis, os quais são partículas suspensas na atmosfera e que em elevadas concentrações inibem a visibilidade e causam males à saúde humana. Partículas cujos diâmetros (dp) são menores que $2,5 \mu\text{m}$ são classificadas como “finas”, enquanto aquelas maiores que $2,5 \mu\text{m}$ são classificadas como “grosseiras” (SEINFELD, PADIS, 2006).

Partículas grandes ($dp > 2,5 \mu\text{m}$) estão propensas a ficar retida na cavidade nasal e na faringe. As partículas menores, no entanto, são capazes de alcançar os pulmões. O sistema respiratório é um canal pelo qual o material particulado entra diretamente na corrente sanguínea ou no sistema linfático, através dos pulmões. Além disto, este material, ou seus componentes solúveis extraíveis, podem ser transportados para os órgãos mais afastados dos pulmões e exercer uma ação prejudicial sobre eles. Partículas carregadas a partir do trato respiratório são, em larga extensão, absorvidas pelo trato gastrointestinal (NUNES *et al.*, 2000).

Aerossóis atmosféricos são constituídos de partículas sólidas ou líquidas cujos diâmetros são menores que $100 \mu\text{m}$. Partículas na faixa de $0,001$ a $10 \mu\text{m}$ estão geralmente suspensas no ar e próximas das fontes de poluição na atmosfera urbana, em locais como indústrias e rodovias (MANAHAM, 2008).

Tabela 6 - Termos usados na descrição de partículas atmosféricas. **Fonte:** SEINFELD, PADIS, 2006.

Termo	Significado
Aerossol	são partículas atmosféricas de tamanho coloidal
Aerossol condensado	é formado pela condensação de vapores ou reação de gases
Aerossol disperso	é formado pela moagem de sólidos, atomização de líquidos ou dispersão de poeira
Nevoeiro	material particulado com alto nível de partículas de água
Neblina	é a condensação de vapor de água que ocorre junto às superfícies
Névoa	são partículas líquidas
Fumaça	são partículas formadas pela combustão incompleta de combustível

As fontes naturais de material particulado incluem o solo e detritos de rocha (poeira terrestre), ação vulcânica, spray marítimo, queima de biomassa e reações entre gases emitidos. Emissões de material particulado relacionado à ação humana originam-se principalmente de quatro categorias de fonte: queima de combustíveis, processos industriais, fontes não-industriais (poeira de estradas pavimentadas e não pavimentadas, erosão eólica em terras cultiváveis, construções, etc.) e meios de transporte (automóveis, etc) (MANAHAM, 2008).

2.2. Canfeno

O canfeno (2,2-dimetil-3-metileno-biciclo [2.2.1] heptano), um dos monoterpenos com menor abundância relativa, é encontrado como uma mistura d:l (isômeros 1R,4S e 1S,4S, respectivamente), sendo o isômero d (1R,4S) predominante em emissões biogênicas (94%) (O'NEIL, 2006) (**figura 3**).



Figura 3 - Estrutura do Canfeno (3A: d-canfeno, 3B: l-canfeno).

O canfeno, junto com a cânfora e outros componentes voláteis, é um princípio ativo no extrato do canfoeiro. A cânfora é uma cetona com diversas utilidades na indústria, podendo ser usada como repelente de insetos, solvente de tintas e vernizes, anti-séptico, expectorante e incenso, dentre outras. Nas plantas a cânfora é um metabólito secundário que possui efeito alopático, ou seja, inibe o crescimento e o desenvolvimento das plantas vizinhas. O canfoeiro (*Cinnamomum camphora*, **figura 4**), é uma árvore pertencente à família *Lauraceae* e ao gênero *Cinnamomum* e que se desenvolve principalmente em Bornéu, China, Sri Lanka, Madagascar e Sumatra. (http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamomum_camphora).



Figura 4 - Folhas de canfoeiro. **Fonte:**

http://2.bp.blogspot.com/_mzbP1_ghrSU/SKh2J6y4d4I/AAAAAAAAAbo/Zte_IBiwGkw/s400/canfora.jpg

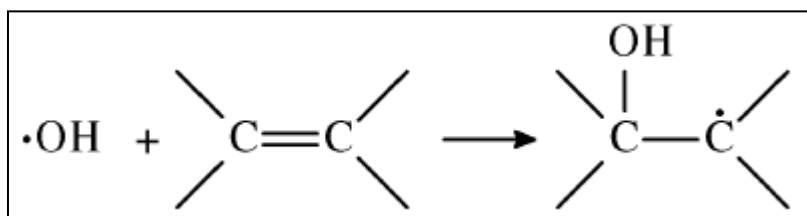
2.3. Mecanismos Gerais de Oxidação

Os terpenos, além de serem reconhecidos como importantes precursores de oxidantes fotoquímicos, sofrem reações de oxidação e fotooxidação com estes mesmos oxidantes, em especial com radicais OH, radicais NO_x e O₃.

As etapas iniciais de reação dos radicais OH, radicais NO₃ e O₃ com BIOCOSV já foram elucidadas por ATKINSON (1991; 1997). Para os BIOCOSV existem dois mecanismos gerais de reação: (1) abstração de hidrogênio por radicais OH e NO₃ e (2) adição de radicais OH e NO₃ a duplas ligações (>C=C<). A abstração de hidrogênio por radicais OH e NO₃ ocorre em todas as ligações C–H de alcanos, éteres, álcoois, compostos carbonilados e ésteres.

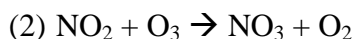
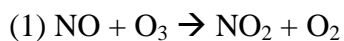
2.3.1. Reações com radicais OH

A adição de OH a duplas ligações de terpenos é mais importante, em comparação a abstração de hidrogênio, e resulta na formação de radicais β -hidroxialquil (**esquema 1**).

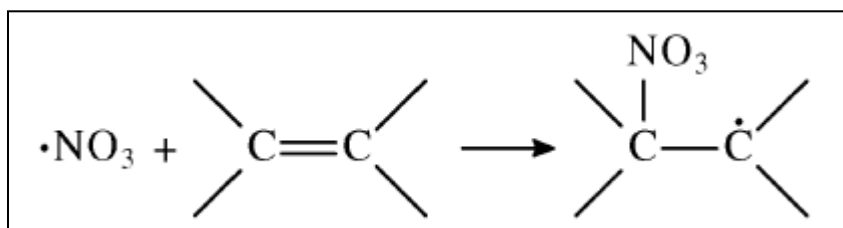


Esquema 1 - Reação geral de adição de OH a duplas ligações. **Fonte:** CALOGIROU *et al.*, 1999.

2.3.2. Reações com radicais NO_3



Dois tipos de reação podem ocorrer, para radicais NO_3 : abstração de hidrogênio e adição a duplas ligações ($>\text{C}=\text{C}<$), sendo que a última é a mais importante para os terpenos e resulta na formação de radicais β -nitratoalquil (**esquema 2**).



Esquema 2 - Reação geral de adição de NO_3 a duplas ligações. **Fonte:** CALOGIROU *et al.*, 1999.

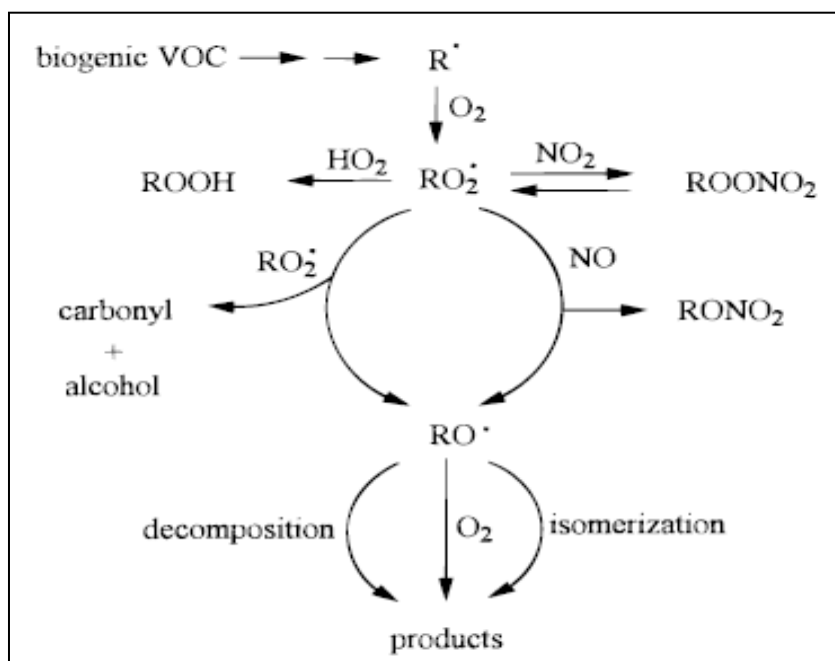
2.3.3. Semelhanças entre as reações dos radicais OH e NO_3

Os radicais alquil formados nas reações de abstração de hidrogênio ou nas reações de adição dos radicais OH e NO_3 sofrem uma série de reações consecutivas (**esquema 3**). A etapa inicial envolve a reação dos radicais com oxigênio gerando radicais β -alquiperoxi e β -alcoxi.

Radicais β -alcoxi, na troposfera, se decompõem por meio de cisão da ligação C-C, isomerizam e reagem rapidamente com O_2 (ATKINSON, 1997). Enquanto o modelo dominante para moléculas pequenas é a decomposição, este corresponde a menos de 15% das reações

radicalares de terpenos (PAULSON, SEINFELD, 1992). Reações com O_2 são menos importantes que as reações de decomposição (ATKINSON, CARTER, 1991). Sendo assim, as reações de isomerização são as principais para radicais β -alcoxi grandes (EBERHARD et al., 1995; KWOK et al., 1996).

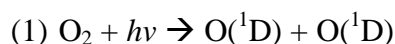
Radicais β -alquilperoxi também reagem com NO e formam radicais β -nitroalquilperoxi. Na ausência de NO os radicais β -nitroalquilperoxi reagem com os radicais HO_2 ou RO_2 e formam nitrocarbonilas e nitroálcoois.



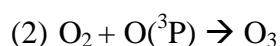
Esquema 3 - Sequência de reações sofridas pelos radicais alquila na troposfera. **Fonte:** ATKINSON, AREY, 1998.

2.3.4. Reações com ozônio

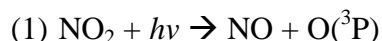
O ozônio possui alto poder de absorção de luz ultravioleta na região 220–330 nm, servindo assim como um mecanismo de proteção contra a radiação solar. Se não fosse por esse efeito de absorção, todas as formas de vida na terra sofreriam com a exposição a altas quantidades de radiação. Na estratosfera, o ozônio é produzido através de uma sequência de etapas iniciadas pela dissociação fotoquímica de O_2 :



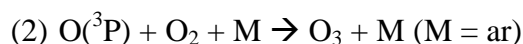
Os átomos de oxigênio formados pela reação acima se combinam com moléculas de O_2 gerando assim O_3 :



Na troposfera, a única rota significativa de formação de ozônio é a fotólise de NO₂:



Os átomos de oxigênio formados pela reação acima se combinam com moléculas de O₂ gerando assim O₃:



A reação de O₃ com terpenos segue o mecanismo de Criegee para ozonólise de olefinas. A etapa inicial envolve a adição eletrofílica da molécula de ozônio à dupla ligação, gerando um ozonídeo primário (intermediário 1,2,3 trioxolano) (**figura 5**). Este intermediário foi observado em fase gasosa para o etileno (GILLIES, KUCZKOWSKI, 1972) e caracterizado através de espectroscopia rotacional. Esta técnica é mais vantajosa, em comparação com a espectrometria de massa de isótopos, pois não requer a destruição do ozonídeo. Griesbaum e Miclus (1988) isolaram e descreveram as estruturas de ozonídeos de olefinas e de β-pineno e sabineno, sendo pela primeira vez demonstrada a formação desses intermediários na ozonólise de terpenos.

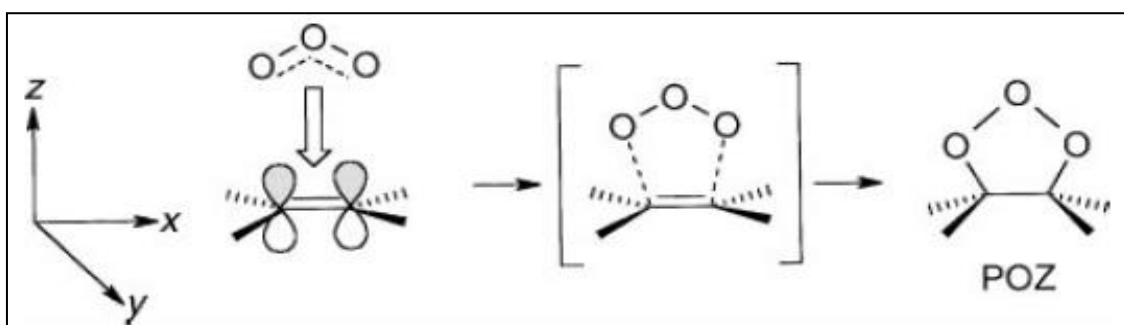
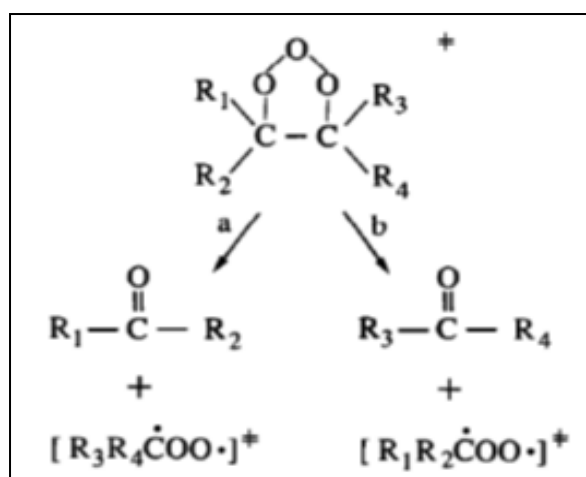


Figura 5 - Aproximação do ozônio no plano da ligação olefínica. **Fonte:** JOHNSON *et al.*, 1999.

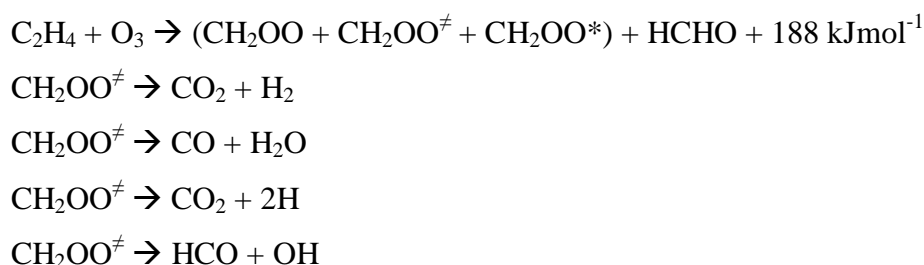
O ozonídeo primário formado pela reação de terpenos com o ozônio é extremamente instável e decompõe-se em birradicais altamente energéticos (intermediários de Criegee)¹ e compostos carbonilados (**esquema 4**).

¹ A literatura discute o caráter birradicalar ou zwitteriônico ou uma mistura destas duas configurações.



Esquema 4 - Decomposição do ozonídeo primário. **Fonte:** MANAHAM, 2008.

Devido à alta exotermicidade da reação, os intermediários de Criegee estão vibracionalmente (ROO^\ddagger) e eletronicamente (ROO^*) excitados. Apenas os intermediários de Criegee estabilizados por colisão participam das futuras reações bimoleculares, enquanto o restante das espécies decompõe-se de maneiras semelhantes ao etileno (HATAKEYAMA, AKIMOTO, 1994), em mecanismo apresentado abaixo:



Os intermediários de Criegee decompõem-se e formam radicais, entre os quais, o radical OH. Sendo assim, a reação de ozonólise de compostos olefínicos age como uma fonte geradora de radicais na troposfera, incluindo o ozônio.

Os mecanismos e a cinética das reações de terpenos com os radicais OH, ozônio e NO_x têm sido muito estudados. Porém, *falta uma maior compreensão da reação de terpenos com ozônio, especialmente no caso do canfeno. Dados termoquímicos e cinéticos para as reações de oxidação deste composto são raros, ainda que importantes para a descrição completa de um modelo de oxidação de terpenos na troposfera.*

Propõe-se nesse trabalho de mestrado um mecanismo de ozonólise do canfeno em dez etapas, baseado nos estudos anteriores para a ozonólise de terpenos, no qual a primeira etapa trata da adição eletrofílica do O₃ à dupla ligação, seguida pelas reações de decomposição do ozonídeo que levam a formação de compostos carbonílicos, birradicais, ácidos carboxílicos e outros produtos. Por hipótese, o canfeno deve seguir o mesmo mecanismo descrito para demais monoterpenos, produzindo, ao final do mecanismo os principais produtos: canfenilona (3,3-dimetil-biciclo[2.2.1] hepta-2-ona), 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno, 6,6-dimetil-ε-2,5-metileno, aldeído fórmico, ácido fórmico e dioxirana. Alguns destes foram observados experimentalmente (JAY, STIEGLITZ, 1987, 1989; HAKOLA *et al.*, 1994, MCGRAW *et al.*, 1999).

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho de mestrado é investigar o mecanismo de oxidação do canfeno, proposto e descrito no capítulo anterior, iniciado por O_3 e com participação de NO_x , importantes espécies oxidantes na troposfera. Além disso, para o modelo a ser proposto, investigar aspectos termoquímicos das dez etapas propostas, assim como aspectos cinéticos da primeira etapa elementar.

3.1. Objetivos Específicos

São objetivos específicos desta dissertação:

- 1) Propor um modelo químico para os caminhos de oxidação do canfeno na troposfera;
- 2) Realizar cálculos de estrutura eletrônica, segundo a teoria de funcional de densidade, DFT, com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e MPW1K com diversas bases para reagentes e produtos e avaliar a aplicabilidade destes funcionais para o estudo da reação proposta;
- 3) Avaliar a termoquímica de equilíbrio das etapas elementares propostas, baseando-se nas propriedades moleculares e calculando as propriedades termodinâmicas a partir das equações convencionais da termodinâmica estatística, adotando as aproximações do oscilador harmônico e rotor rígido para o tratamento das vibrações e rotações, respectivamente;
- 4) Construção e avaliação da superfície de energia potencial (PES);
- 5) Investigação do intermediário pré-barreira;
- 6) Cálculos de constante de velocidade segundo a teoria do estado de transição convencional e teoria de estado de transição variacional para a primeira etapa;
- 7) Investigação da dinâmica da reação de ozonólise com base na Coordenada de Reação Intrínseca (IRC).

Assim, com a determinação da constante de velocidade da reação pode-se estimar o tempo de permanência desses compostos na atmosfera, bem como a contribuição dos mesmos para a formação de aerossol e para o aumento da concentração de O_3 .

4. METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os aspectos metodológicos adotados neste trabalho, em seguida os conceitos teóricos serão explicados de maneira resumida.

4.1. Métodos Computacionais

Os cálculos teóricos foram feitos com o programa GAUSSIAN 03 (FRISCH, M. J., 2003) em nível de Teoria de Funcional de Densidade (DFT) com os funcionais B3LYP (BECKE, 1993), MPW1PW91 (ADAMO, BARONE, 1998) e mPW1K (LYNCH *et al.*, 2000). Abaixo é fornecida uma breve explicação sobre cada funcional adotado:

B3LYP	Método híbrido de três parâmetros de Becke que usa função de correlação LYP (Lee, Yang e Parr). Possui uma mistura de termos de troca Hartree-Fock com termos de correlação e troca DFT (BECKE, 1993). Geralmente fornece bons resultados para reações com moléculas de camada fechada (orbitais espaciais duplamente ocupados, com dois elétrons de <i>spins</i> opostos) e de subcamadas abertas, no estado fundamental.
MPW1PW91	Método híbrido que usa termos de troca modificados Perdew-Wang e termos de correlação Perdew-Wang 91 (ADAMO, BARONE, 1998). Tal como o B3LYP, apresenta boa performance para tratar problemas de camada fechada e propriedades moleculares de mínimos globais em estado fundamental.
mPW1K	Método híbrido que resulta da modificação do funcional de troca corrigido do gradiente Perdew-Wang, com um parâmetro otimizado (aumento da fração de energia de troca Hartree-Fock de 0,25 para 0,428) para gerar melhores resultados cinéticos (LYNCH <i>et al.</i> , 2000), ou seja, se mostra mais adequado para otimizações de geometria e localizações de pontos de sela em superfícies de energia potencial em estado eletrônico fundamental.

Para cálculos de otimização de geometria e frequência (OPT/FREQ) e análise da Superfície de Energia Potencial (PES) foram adotadas sistematicamente as bases de Pople, 6-31G, incluindo funções de polarização e função difusa: 6-31G(d) (B1), 6-31G(2d,2p) (B2), 6-31+G(d,p) (B3), 6-31+G(2d,2p) (B4). Para a investigação do caminho de reação, apenas as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(2d,2p) foram adotadas. Eventualmente, cálculos *single point* foram realizados com a base triple zeta 6-311++G(2d,2p) (B5) para melhorar a energia eletrônica.

Para cálculos da coordenada de reação o método IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) (FUKUI, 1970; GONZALES, SHELEGEL, 1989) foi adotado. Os parâmetros usados foram passo de integração = 0,05 uma^{1/2}.bohr, número máximo de pontos = 100 (para cada lado, a partir do estado de transição) e número máximo de ciclos em cada otimização = 100. Eventualmente, o número de pontos calculado foi maior ou menor que 100.

Foram obtidas IRC's em níveis B3LYP e mPW1K com as bases B1, B3 e B4. Posteriormente, exploramos as IRC's B3LYP/B4 e mPW1K/B4 (mais relevantes) calculando as frequências projetadas (BABOUL, SHELEGEL, 1997) de 20 pontos na IRC, a partir do ponto de sela, de um lado e do outro, num total de 41 pontos. Tais cálculos possibilitaram a determinação da constante de velocidade através de procedimento variacional, assim como a interpretação da dinâmica da reação através das variações de modos normais ao longo do caminho de reação.

Cálculos *single point* foram realizados visando o estudo do efeito do funcional (mPW1K/B4 // B3LYP/B4), efeito da base (B3LYP/B5 // B3LYP/ B4 e mPW1K/B5 // mPW1K/B4) e efeito do funcional e da base (mPW1K/B5 // B3LYP/B4).

Serão detalhados abaixo os principais procedimentos computacionais abordados neste trabalho.

As geometrias otimizadas dos reagentes, estado de transição, intermediários e produtos são obtidas usando os comandos OPT e OPT=TS do G03W. O comando OPT solicita ao programa uma otimização de geometria através do algoritmo de Berny (SCHELEGEL, 1982; REED, WEINHOLD, 1983; PENG *et al.*, 1996). A otimização será conduzida até que um ponto estacionário na superfície de energia potencial seja encontrado, respeitando os critérios padrões de otimização: *Force* e *Displacement*. Tais critérios verificam a convergência frente a componente de força máxima (0,000450), a raiz quadrática média da força (0,000300), o máximo deslocamento (0,001800) e a raiz quadrática média do deslocamento (0,001200). Tais itens são avaliados pelo programa através da mudança entre o ponto mais recente e o

próximo ponto a ser avaliado. Correções para o erro de superposição de base (BSSE) foram realizadas, sendo que as diferentes técnicas disponíveis para minimizar esse erro serão apresentadas e discutidas no capítulo 7 (item 7.4.).

O comando OPT=TS otimiza a estrutura para um ponto de sela ao invés de um mínimo local, para o qual além dos critérios anteriormente citados, um (único) autovalor negativo da matriz hessiana é seguido, garantindo a otimização de geometria de um ponto de sela de primeira ordem.

Cálculos de frequências vibracionais são feitos para confirmar a natureza dos pontos estacionários através do comando FREQ. Neste procedimento as constantes de força e as frequências vibracionais resultantes são calculadas. Essas frequências são determinadas através da derivada segunda da energia em relação às coordenadas nucleares cartesianas. Dada a aproximação harmônica, cálculos de frequência são válidos apenas para pontos estacionários localizados na superfície de energia potencial, ou seja, é necessário partir de uma geometria previamente otimizada para realizar um cálculo de frequência.

Cálculos *restricted* (camada fechada) forçam cada par de elétrons a permanecer em um único orbital espacial, enquanto cálculos *unrestricted* (camada aberta) usam orbitais espaciais separados para os spins $+1/2$ e $-1/2$ (α e β , respectivamente). Nesse caso, os spins α e β estão em diferentes spin-orbitais, o que resulta em dois conjuntos de spin-orbitais diferentes. Esse dois conjuntos de spin-orbitais usam o mesmo conjunto de funções de base, mas (eventualmente) os coeficientes dos spin-orbitais molecular são diferentes. Neste caso, os autovalores não são autoestados de *spin* puros (em outras palavras, a função de onda não é mais autovetor do operador de *spin* total $\langle S^2 \rangle$), gerando contaminação de *spin* (*spin contamination*) oriunda de estados eletrônicos mais elevados (por exemplo, dubletes são contaminados por funções de tripletes e estados superiores).

Ao longo do trabalho, foi necessário adotar cálculos *unrestricted* para várias estruturas. A qualidade dos cálculos foi monitorada através da observação de $\langle S^2 \rangle$ que, para qualquer estrutura, não diferiu de zero para sistemas singletes e não superou 0,7541 para sistemas dubletes.

O caminho de reação é determinado a partir da geometria otimizada do estado de transição com a aproximação da coordenada de reação intrínseca, IRC (FUKUI, 1970). A partir da estrutura otimizada do estado de transição o caminho de reação pode seguir por uma ou ambas as direções, ou seja, localização de estruturas não estacionárias ao longo do caminho de reação partindo do ponto de sela em direção aos reagentes (para um lado) e/ou

aos produtos (do outro lado). São promovidas otimizações de geometria numa sequência de pontos ao redor do ponto de sela, seguindo o sentido do maior componente de fase do vetor transição, de forma que cada segmento entre dois pontos no caminho de reação possa ser descrito por um arco de círculo e que o vetor gradiente em cada ponto terminal deste arco seja tangente ao caminho de reação. Ainda nesta etapa, a análise de modos normais ortogonais ao caminho de reação (frequências projetadas) (BABOUL, SHELEGEL, 1997) pode contribuir para o bom entendimento da dinâmica do processo.

Propriedades termoquímicas (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) foram calculadas a 298,15K, segundo as equações padrão da termodinâmica (CRAMER, C. J., 2004) adotando as aproximações de gás ideal, rotor rígido e oscilador harmônico. Coeficientes de velocidade foram calculados adotando a teoria de estado de transição (STEINFELD *et al.*, 1999), tanto convencional como variacional.

O programa kvct é um código computacional escrito em FORTRAN para a realização de cálculos de constante de velocidade. Esse programa calcula coeficientes de velocidade segundo a Teoria de Estado de Transição Convencional ou Variacional, partindo de propriedades moleculares de reagentes e do ponto de sela (para cálculo convencional) ou de pontos não estacionários ao longo da coordenada de reação (para o cálculo variacional). O código variacional é baseado na transformação da curva de potencial adiabático a uma curva de energia livre de Gibbs de reação e ajuste dessa curva a um polinômio que será usado na maximização analítica da energia livre de Gibbs de ativação e posterior cálculo da constante de velocidade em função do ΔG^\ddagger .

Neste trabalho, todas as frequências vibracionais foram tratadas como osciladores harmônicos. Os coeficientes de velocidade foram determinados na taxa de 298,15K. Coeficientes de transmissão para correções de efeito túnel não foram calculados. Admitindo-se também a conservação da estereoquímica ao longo da coordenada de reação, a qual foi atribuída, portanto, número de simetria 1. Canfeno e ponto de sela pertencem ao grupo de ponto C_1 e, logo, o número de simetria rotacional associado a estas espécies foi 1. O_3 pertence ao grupo C_{2v} e a ele foi atribuído número de simetria rotacional 2. Todas as espécies correspondem a estados eletrônicos singlete e a contribuição de estados eletrônicos excitados para a função de partição eletrônica não foi considerada.

Os cálculos foram realizados em sistema Windows, com Processador INTEL Core i7-860 2.80Ghz 8MB Cache Box, adquirido com recursos da Faperj, através do Edital APQ1 – Auxílio à Pesquisa Básica 2009/2 (Processo E26/110.236/2010). Sempre que possível, 2 a 4 processadores foram usados para cada cálculo.

Neste sistema, cada otimização de geometria levou cerca de 5-30 horas e cada cálculo de frequência cerca de 5-20 horas. O cálculo mais longo promovido para uma IRC (B3LYP/B4) levou cerca de 15 dias para sua conclusão. Com a inclusão da correção BSSE (CP1/B3LYP/B4) o tempo de cálculo passou para aproximadamente 45 dias. Respeitando um critério de qualidade do nível teórico e o tempo, optou-se por não realizar cálculos de coordenada de reação e coeficientes de velocidade variacionais em todo o escopo do projeto, mas apenas nos níveis de teoria que fossem mais relevantes.

4.2. Métodos Teóricos

4.2.1. Método *ab initio*

O método *ab initio* mais simples é o Hartree-Fock, cuja teoria constitui-se de duas aproximações:

- 1) Aproximação de Born-Oppenheimer, que lida com a separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Em outras palavras, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, separando as coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos. Simplifica o problema de muitos corpos ao de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos (NOVAIS, 2010);
- 2) Aproximação do campo central, na qual a repulsão elétron-elétron é considerada na integração do termo de repulsão. Fornece energia média de repulsão, sem explicitar o valor individual de cada interação repulsiva.

A função de onda é formada pela combinação linear de orbitais atômicos (aproximação LCAO). Os orbitais são combinados em um determinante de Slater, a fim de satisfazer dois princípios básicos da mecânica quântica: (1) elétrons devem ser indistinguíveis e (2) a função de onda para férmions deve ser antissimétrica. Deve haver antissimetria para que seja atendido o Princípio de Pauli. A antissimetria da função de onda pode ser alcançada através de sua construção a partir dos determinantes de Slater. Na prática, ocorre a

combinação de um grupo de funções conhecidas, denominadas funções de base (funções matemáticas cujo objetivo é representar o orbital real). Nas proximidades do núcleo de cada molécula as soluções para as equações de um elétron serão semelhantes às soluções de um átomo hidrogenóide (monoeletrônico).

A vantagem da representação dos orbitais atômicos por gaussianas é que, matematicamente, o produto de duas funções gaussianas pode ser substituído por apenas uma função gaussiana, gerando assim ganho de tempo. A desvantagem é que funções deste tipo não caracterizam bem o orbital real (perda de proximidade com relação ao orbital real).

A função de onda de um número N de elétrons é substituída por um produto de funções de onda de apenas um elétron. Cada equação correspondente a um elétron é resolvida e produz uma função de onda para um elétron, gerando assim um orbital que descreve o comportamento de um elétron no campo de todos os outros elétrons. O procedimento do campo auto consistente (SCF) baseia-se em arbitrar um conjunto de orbitais, e a partir destes calcular o operador de Fock para resolver as equações de Hartree-Fock. A resolução das equações de Hartree-Fock gera um novo conjunto de orbitais e o ciclo inicia-se novamente. O método SCF é chamado de iterativo, pois o cálculo continua até que o campo médio se apresente inalterado, o que é expresso pela diferença de energia eletrônica entre dois ciclos praticamente nula. Esta mudança está sujeita a um critério de convergência pré-estabelecido no programa. Quando este critério de convergência é atendido diz-se que o cálculo atingiu a auto-consistência.

A grande desvantagem do cálculo Hartree Fock se deve a ausência de correlação eletrônica, resultando em erros típicos de 1% na energia eletrônica. Métodos comuns para a inclusão da correlação eletrônica consistem basicamente nos métodos conhecidos como pós Hartree-Fock, os quais adicionam correlação eletrônica a partir de uma referência única (único determinante de Slater, Hartree-Fock) (POPLE, 1999). A inclusão de correlação eletrônica no cálculo, a fim de otimizar o valor da energia, pode ser feita através do método de interação de configuração (CI), sendo mais comumente aplicadas a interação de configuração com excitações simples (CIS), com excitações simples e duplas (CISD), com excitações simples, duplas, triplas e quádruplas (CISDQT). Quando ocorre excitação de todos os elétrons temos um *Full CI*. Cálculos neste nível de teoria são de difícil realização, devido ao seu alto custo computacional.

Os cálculos mais modernos de correção da energia eletrônica, em química teórica, levam em conta tratamentos do tipo *coupled cluster* (CC) e suas variações. Dentre estas estão CC com excitações simples e duplas (CCSD), excitações simples, duplas e triplas (CCSDT) e excitações triplas conectadas com correções quase perturbativas (CCSD(T)).

Quando o método Hartree-Fock não fornece uma boa função de onda, os métodos conhecidos como pós Hartree-Fock geram erros consideráveis. Tais casos podem ser resolvidos substituindo-se a função de onda de uma única referência por outra que considere diversos possíveis determinantes de Slater para o problema. Sendo assim, diversas configurações são tratadas simultaneamente e a função de onda do problema será dada por uma combinação linear dessas diversas configurações. Quando as diversas configurações são obtidas por excitações de um e dois elétrons no espaço ativo de orbitais, o cálculo é chamado cálculo de campo auto-consistente em espaço multiconfiguracional (MCSCF). Quando todas as excitações são permitidas no espaço ativo de orbitais, considera-se um cálculo de campo auto-consistente com espaço ativo completo (CASSCF). A introdução de correlação eletrônica além daquela obtida através das excitações no espaço ativo de orbitais é feita através de cálculos ditos multireferenciais, uma vez que tratam das excitações eletrônicas desde o espaço duplamente ocupado e das diversas referências que compõem a função de onda multiconfiguracional para o espaço virtual.

Uma maneira alternativa de tratar um problema de investigação de estrutura e propriedades moleculares é baseada na adoção da Teoria de Funcional da Densidade. Neste nível de cálculo, a energia é tida como um funcional da densidade eletrônica.

4.2.2. Teoria do funcional de densidade

Na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), assim como no cálculo Hartree Fock, ocorrem combinações lineares das funções de base. A grande diferença entre estes dois modelos reside no fato de que cálculos Hartree Fock obtêm energia eletrônica através da função de onda; enquanto cálculos DFT obtêm energias Kohn-Sham como um funcional da densidade eletrônica. Pelo fato do funcional de densidade não ser conhecido exatamente, aproximações dos funcionais devem ser feitas.

Nos cálculos DFT o operador da energia cinética é usado junto com os funcionais de densidade para as energias de troca e de correlação. Como a magnitude da energia de correlação é em torno de 10% da energia de troca, é importante que o funcional de troca tenha alta acurácia. Além disso, os funcionais de correlação existentes fornecem resultados

numéricos satisfatórios para uma grande variedade de problemas na área de Química (ADAMO, BARONE, 1997).

4.2.3. Superfície de energia potencial

Um problema de N átomos descritos por suas coordenadas cartesianas é, na verdade, um problema de 3N dimensões. Separando as rotações e translações do centro de massa, o sistema passa a ser descrito por 3N-6 coordenadas internas (ou 3N-5 coordenadas, se o sistema for linear). Mínimos locais ou globais são caracterizados por suas derivadas primeiras (em relação a todas as coordenadas internas, \mathbf{R}) nula e derivadas segundas positivas (em relação a todas as coordenadas internas, \mathbf{R}):

$$\frac{\partial U}{\partial R} = 0 \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} > 0$$

Dentre as coordenadas internas, \mathbf{R} , separa-se uma coordenada de reação s , ortogonal às demais coordenadas internas, \mathbf{u} :

$$\mathbf{R} \rightarrow (s, \mathbf{u})$$

sendo s definida como zero no ponto de sela, $s > 0$ na região dos produtos e $s < 0$ na região dos reagentes. A primeira e a segunda derivadas (em relação à coordenada de reação, s) no ponto de sela são:

$$\frac{\partial U}{\partial s} = 0 \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial s^2} < 0$$

A derivada segunda relativa à coordenada de reação diminui ao longo da superfície de energia potencial no vôo em direção ao ponto de sela, atingindo valores negativos. Logo a constante de força correspondente ao movimento na coordenada de reação é negativa (autovalor da matriz hessiana negativo). Sabendo-se que a frequência é proporcional a raiz quadrada da constante de força, isso resulta em uma frequência negativa. Logo, se $\frac{\partial^2 E}{\partial s^2} < 0$, a frequência vibracional para o movimento ao longo do caminho de reação será imaginária (STEINFELD *et al.*, 1999).

Como o ponto de sela é um máximo apenas na direção de s , em relação a qualquer outra coordenada (\mathbf{u}) será um mínimo e suas derivadas serão:

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}} = 0 \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{u}^2} < 0$$

Logo, espera-se apenas uma única frequência imaginária para o ponto de sela.

4.2.4. Teoria de estado de transição

Em 1936 Henry Eyring, e quase independentemente, Michael Polanyi e M. G. Evans desenvolveram a Teoria do Estado de transição, tendo como base a termodinâmica e a mecânica estatística. A Teoria do Estado de Transição é uma teoria mecânico-estatística e semi-clássica e representa um dos modelos quantitativos de maior sucesso em Química Teórica, em especial, na Cinética Química, trazendo a possibilidade de prever coeficientes de velocidades a partir de dados espectroscópicos ou dados teóricos, a partir da investigação da superfície de energia potencial (STEINFELD *et al.*, 1999). Na formulação da teoria de estado de transição, uma das hipóteses fundamentais é a da separação das coordenadas internas do sistema, admitindo-se a coordenada de reação s , ortogonal às demais coordenadas \mathbf{u} . A coordenada de reação representa o vôo dos reagentes até os produtos passando pelo estado de transição e, por isso, contém toda a informação dinâmica relacionada ao movimento dos núcleos na transformação reagente \rightarrow produto. Na versão convencional da teoria de estado de transição, o ponto de sela ($s = 0$) refere-se à estrutura do estado de transição.

Para reações que apresentam uma barreira de potencial alta, a região do ponto de sela é bem definida e é de se esperar que o máximo da curva de potencial venha coincidir com um máximo de $\Delta G(s)$, a variação da energia livre de Gibbs em função da coordenada de reação (uma vez que nessa situação, efeitos entálpicos predominam sobre os efeitos entrópicos). Assim sendo, o ponto de sela é uma boa representação do estado de transição da reação que se desenvolve ao longo da coordenada s .

4.2.4.1. Hipóteses fundamentais da teoria de estado de transição

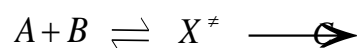
A relação entre a teoria de estado de transição e a dinâmica teórica foi primeiramente discutida por Wigner, o qual enfatizou que a teoria era um modelo essencialmente baseado na mecânica clássica. As duas aproximações fundamentais da Teoria de Estado de Transição são (STEINFELD *et al.*, 1999):

- 1) Aproximação de Born-Oppenheimer, que relata a separação dos movimentos nuclear e eletrônico;
- 2) As moléculas dos reagentes estão distribuídas entre seus estados de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

No entanto, mais algumas aproximações são necessárias e fazem parte das considerações ou restrições adotadas na formulação dinâmica da Teoria do Estado de Transição:

- 3) Sistemas moleculares que cruzam o estado de transição em direção aos produtos não retornam para reformar reagentes;
- 4) No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser separado dos demais graus de liberdade, sendo tratado classicamente como uma translação;
- 5) Mesmo fora do equilíbrio entre reagentes e produtos, moléculas no estado de transição estão distribuídas entre seus estados de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Uma consequência da 5ª aproximação é a hipótese de quase-equilíbrio entre as espécies no estado de transição e as espécies reagentes. Supondo uma reação elementar:



Onde X^\ddagger é o estado de transição, A e B são os reagentes e C é o produto.

No equilíbrio, no estado de transição, podemos identificar trajetórias que seguem em direção aos reagentes e outras que seguem em direção aos produtos. Por hipótese, a probabilidade de termos trajetórias reativas é 1:2. Assim, o número de trajetórias reativas deve ser em torno de 0,5 do número total de trajetórias:

$$N_{reat}^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{2} = \frac{K[A][B]}{2} \quad (\text{eq.1})$$

A equação anterior é a “hipótese de quase equilíbrio” da Teoria do Estado de Transição (STEINFELD *et al.*, 1999).

Com relação ao **fluxo de trajetórias** (velocidade com a qual os estados de transição passam sobre a barreira para formar os produtos), temos que:

$$\frac{dN^\ddagger}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} N^\ddagger \quad (\text{eq.2})$$

onde ∂N^\ddagger corresponde ao número de estados de transição por unidade de volume.

Sabendo-se que o tempo médio δt para os δN^\ddagger estados de transição cruzarem a barreira é igual a espessura δ da superfície divisória na superfície de energia potencial que separa as regiões dos reagentes e produtos, temos que:

$$\delta t = \frac{\delta}{\bar{v}_s} \quad (\text{eq.3})$$

Assim,

$$\frac{dN}{dt} = \partial N^\ddagger \frac{\bar{v}_s}{\delta} \quad (\text{eq.4})$$

Da equação 1, resulta que o número de espécies “estado de transição” que cruzam a superfície dividida em direção dos produtos é a metade do número total N^\ddagger :

$$\delta N^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{2} \quad (\text{eq.5})$$

Portanto, o fluxo de estados de transição cruzando a barreira, definido pelo número de espécies por unidade de tempo, é:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N^\ddagger}{2} \frac{\bar{v}_s}{\delta} \quad (\text{eq.6})$$

Assumindo uma distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades, a velocidade média do estado de transição movendo-se no sentido de formação dos produtos é:

$$\bar{v}_s = \frac{\int_0^{\infty} v_s e^{(-\mu_s v_s^2 / 2K_B T)} dv_s}{\int_0^{\infty} e^{(-\mu_s v_s^2 / 2K_B T)} dv_s} = \left(\frac{2K_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2} \quad (\text{eq.7})$$

onde μ_s é a massa reduzida para o movimento através da superfície divisória.

Inserindo esse valor para μ_s na equação 6 temos:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N^\ddagger}{2} \left(\frac{2K_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (\text{eq. 8})$$

Assumindo que o estado de transição esteja em equilíbrio com os reagentes, é possível obter N^\ddagger dos fundamentos da mecânica estatística:

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A][B]} \quad (\text{eq. 9})$$

Esta constante de equilíbrio pode ser expressa em termos das funções de partição canônicas como:

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A][B]} = \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0 / K_B T} \quad (\text{eq. 10})$$

Funções de partição são medidas dos estados acessíveis às moléculas de um sistema. No caso canônico, entende-se estados termicamente acessíveis e as funções de partição são dadas por $Q=Q(T,V)$. Nesse caso Q_{tot}^\ddagger é a função de partição no equilíbrio, por unidade de volume, para o estado de transição, Q_A e Q_B são as funções de partição para os reagentes, e E_0 diz respeito à diferença entre as energias dos estados de transição e os reagentes incluindo a correção de ponto zero vibracional, em $T = 0K$.

Combinando as equações 8 e 10, para a velocidade da reação, teremos:

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2} \frac{1}{2\delta} \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} [A][B] \quad (\text{eq. 11})$$

De acordo com Eyring, Evans e Polanyi, a função de partição para a coordenada de reação no estado de transição é considerada uma função translacional em uma dimensão (Hipótese 4). Assumindo que seu movimento seja separável, a função de partição translacional será separada em:

$$Q_{tot}^\ddagger = Q_s Q^\ddagger \quad (\text{eq. 12})$$

onde Q_s é a função de partição para o movimento da coordenada de reação e Q^\ddagger é a função de partição para os $3N-7$ graus de liberdade restantes no estado de transição. A função de partição translacional para o movimento em uma dimensão em sistemas com comprimento δ é:

$$Q_s = (2\pi \mu_s K_B T)^{1/2} \delta / h \quad (\text{eq. 13})$$

Substituindo a equação anterior na equação 12 e depois o resultado na equação 11 temos:

$$\frac{dN}{dT} = \frac{K_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/K_B T} [A][B] \quad (\text{eq. 14})$$

Sabendo que a equação da velocidade para uma reação bimolecular é:

$$\frac{dN}{dt} = k[A][B] \quad (\text{eq. 15})$$

E comparando com a equação 14 e a equação 15 temos o coeficiente de velocidade absoluta para a reação $A + B \rightarrow \text{produtos}$:

$$k(T) = k_{abs} = \frac{K_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/K_B T} \quad (\text{eq. 16})$$

Na equação anterior, o termo $K_B T / h$ representa a frequência com a qual os estados de transição se transformam em produtos em uma determinada temperatura. É comumente chamado de fator de frequência e seu valor é aproximadamente $6,25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (para $T = 300\text{K}$).

4.2.4.2. Interpretação termodinâmica da teoria de estado de transição

É possível relacionar a constante de velocidade k com a constante de equilíbrio K_c^\ddagger . Esta constante é análoga a qualquer outra constante de equilíbrio, e pode ser relacionada a ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , a energia livre de ativação, entalpia de ativação e entropia de ativação, respectivamente, a fim de acompanhar a formação do estado de transição a partir dos reagentes através de relações termodinâmicas.

Sendo assim, podemos reescrever a equação 16:

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} K_c^\ddagger \quad (\text{eq. 17})$$

Sabendo que a constante de equilíbrio pode ser expressa em termos da energia livre padrão de Gibbs molar usando a relação de van'tHoff:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_p^\ddagger \quad (\text{eq. 18})$$

onde

$$K_p^\ddagger = K_c^\ddagger (RT)^{\Delta n}, \quad \Delta n = \sum_i \nu_i \quad (\text{eq. 19})$$

e

$$K_p^\ddagger = e^{-(\Delta G^\ddagger / RT)} \quad (\text{eq. 20})$$

Substituindo a equação 19 na equação 17 temos:

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} K_c^\ddagger (RT)^{-\Delta n} \quad (\text{eq. 21})$$

Para reações unimoleculares, $\Delta n = 0$. Substituindo a equação 20 na equação 21:

$$k^{uni}(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-(\Delta G^\ddagger / RT)} \quad (\text{eq. 22})$$

Para reações bimoleculares, $\Delta n = -1$. Considerando a equação dos gases reais $PV = nRT$, na qual n e P estão no estado padrão de 1 molL^{-1} e 1 bar , respectivamente, temos que $V = RT$. Sendo assim, deve-se incluir um fator de volume V no numerador. Substituindo a equação 20 na equação 21 e acrescentando o fator V temos:

$$k^{bi}(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-(\Delta G^\ddagger / RT)} V \quad (\text{eq. 23})$$

Expressando ΔG^\ddagger em termos de entalpia padrão temos:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{eq. 24})$$

Dessa forma, a equação 22 pode ser reescrita como:

$$k^{uni}(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-(\Delta H^\ddagger / RT)} e^{(\Delta S / R)} \quad (\text{eq. 25})$$

Analisando a equação anterior, nota-se uma similaridade com a equação de Arrhenius:

$$k^{Arrhenius} = A e^{-E_a / RT} \quad (\text{eq. 26})$$

e o parâmetro termodinâmico pode ser relacionado com o parâmetro de Arrhenius.

Tomando o logaritmo da equação 21 e diferenciando com relação a T temos:

$$\frac{d}{dT}(\ln k(T)) = \frac{1 - \Delta n}{T} + \frac{d}{dT}(\ln k_p^\ddagger) \quad (\text{eq. 27})$$

onde

$$\frac{d}{dT}(\ln k(T)) = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (\text{eq. 28})$$

Incluindo a equação anterior na equação 28 temos:

$$\frac{d}{dT}(\ln k(T)) = \frac{RT(1 - \Delta n) + \Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (\text{eq. 29})$$

Tomando o logaritmo da equação e diferenciando com relação a T temos:

$$\frac{d}{dT}(\ln k(T)) = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{eq. 30})$$

Comparando as equações 29 e 30 temos:

$$E_a = RT(1 - \Delta n) + \Delta H^\ddagger \quad (\text{eq. 31})$$

Para reações unimoleculares ($\Delta n = 0$):

$$E_a = RT + \Delta H^\ddagger \quad (\text{eq. 32})$$

Para reações bimoleculares ($\Delta n = -1$):

$$E_a = 2RT + \Delta H^\ddagger \quad (\text{eq. 33})$$

A interpretação mais simples das equações 22 e 23, tendo como limite a mecânica clássica, é que a constante de velocidade está relacionada com a condição de quase-equilíbrio entre reagentes e estado de transição. Do ponto de vista dinâmico, esse equilíbrio é dado pela igualdade entre os fluxos de trajetórias nas duas direções partindo do estado de transição. Por outro lado, os dois fluxos serão iguais somente se as trajetórias não se recruzam na hipersuperfície que passa pelo ponto de sela (situação ideal). Essa, porém, é a situação real e se observa que a constante de velocidade obtida ao considerar o ponto de sela como o estado de transição é um **limite superior** para a verdadeira constante de velocidade da reação.

4.2.4.3. Teoria de estado de transição variacional

Uma forma de garantir o não retorno das trajetórias na hipersuperfície divisória é mover essa hipersuperfície a um novo ponto, ao longo da coordenada de reação s , de recruzamento mínimo. Nesse ponto, 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.

Adotando o tratamento termodinâmico através do *ensemble* canônico, a função termodinâmica satisfatória para obter a condição de mínimo recruzamento e restabelecimento do equilíbrio é a energia livre de Gibbs ($\Delta G \equiv \Delta G(T, P, N)$). Associa-se a essa função, a dependência com a coordenada de reação, de forma que a P e N constantes:

$$\Delta G \equiv \Delta G(s, T)$$

Com isso, uma coordenada de reação em termos da energia eletrônica (ou uma curva de potencial adiabático, com $\nu = 0$, em termos das energias eletrônicas corrigidas pela energia de ponto zero vibracional) pode ser transformada em um potencial ΔG , escrito como função de s e T. Para cada T, faz-se variar ΔG ao longo de s , buscando o valor (máximo) otimizado, $\Delta G^\ddagger(s^*, T)$, no qual o valor da coordenada de reação, $s = s^*$ (geralmente diferente de zero) mostra a localização da hipersuperfície na temperatura T em que não se observam recruzamentos das trajetórias que partem da região dos reagentes. Com a maximização de ΔG até o valor $\Delta G^\ddagger(s^*, T)$, a constante de velocidade (calculada a partir da equação 22) será uma quantidade mínima (menor que o limite superior oferecido a partir do cálculo convencional).

A análise do efeito de recruzamento está representada na **figura 6**. Os reagentes e os produtos estão localizados à esquerda e à direita, respectivamente. A linha contínua (em preto) representa a localização do ponto de sela ($s = 0$), enquanto a linha pontilhada (em azul) representa um estado de transição hipotético ($s = s^*$, $s \neq 0$), obtido variacionalmente. Existem seis possibilidades de trajetórias (trajetórias 1-3 e 5-7) com origem na região de reagentes e uma (trajetória 4) com origem na região dos produtos, em direção aos reagentes. A trajetória 7 não chega a cruzar a superfície divisória em $s = 0$. Das seis trajetórias restantes, as trajetórias 3 e 6 recruzam e não atingem a região dos produtos. Assim, o fluxo de trajetórias que efetivamente chegam à região de produtos é representado por apenas **três trajetórias**. Se

esse fluxo for contado como cada cruzamento através da superfície divisória em $s = 0$, temos um fluxo de **oito trajetórias** (superior ao observado).

Supondo que o estado de transição não esteja localizado no ponto de sela, mas que possa ser movido para $s = s^*$ ($\neq 0$), teremos quatro cruzamentos, com **três trajetórias** partindo da região de reagentes em direção aos produtos. Consequência direta disso é que a constante de velocidade (dada através do fluxo de trajetórias que atravessa a superfície divisória uma única vez em direção aos produtos) obtida variacionalmente terá valor mais condizente com o observado.

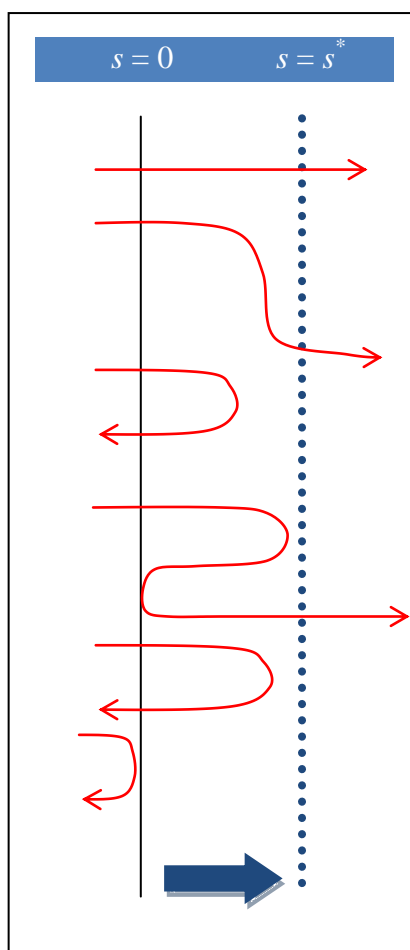


Figura 6 - Efeito de recruzamento na região do ponto de sela.

4.2.5. Propriedades Termoquímicas

Para calcular a constante de velocidade de uma reação usando a teoria de estado de transição é necessário avaliar as funções de partição. As moléculas possuem graus de liberdade translacional, rotacional, vibracional e eletrônico. Os níveis de energia relacionados a cada grau de liberdade podem, em primeira aproximação, ser separados, tendo a energia total do sistema como a soma das contribuições translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. A função de partição total associada com o movimento interno de cada molécula será dada pelo produto das funções de partição associados aos movimentos translacional, rotacional, vibracional e eletrônico independentes:

$$Q = Q_{trans} Q_{vib} Q_{rot} Q_{elet} \quad (\text{eq. 34})$$

Para o cálculo das funções de partição isoladas, informações como momentos de inércia, frequências vibracionais e estados eletrônicos são necessárias. Tais informações, para os reagentes, podem ser obtidas de dados espectroscópicos. No entanto, para o estado de transição, cálculos semiempíricos ou *ab initio* são necessários.

4.2.5.1. Funções de partição

Funções de partição estabelecem conexão entre a termodinâmica macroscópica (clássica) e os modelos quânticos. Seguem abaixo, sem demonstração, as equações das funções de partição no *ensemble* canônico (ou seja, num *ensemble* de coordenadas V, T e N) (CRAMER, C. J., 2004):

$$q^{trans} = \left(\frac{2\pi MK_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (\text{eq.35})$$

$$q^{vib} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-hc\nu_i / K_B T)} \quad (\text{eq.36})$$

$$q^{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} (I_a I_b I_c)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 K_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{eq.37})$$

$$q^{elet} = g \quad (\text{eq.38})$$

Nas equações acima, q^{trans} , q^{vib} , q^{rot} e q^{elet} são as funções de partição translacional, vibracional, rotacional e eletrônica. M é a massa molecular, ν_i refere-se às frequências vibracionais, σ é o fator de simetria, I_a , I_b e I_c são os momentos de inércia principais da molécula e g é a degenerescência eletrônica. K_B , h e c são a constante de Boltzmann, constante de Planck e a constante de velocidade da luz, respectivamente.

4.2.5.2. Energia interna, entalpia e entropia

A partir das funções de partição, podemos calcular as propriedades químicas energia interna e entropia:

$$U = U(0) - N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad (\text{eq.39})$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + K_B \ln q \quad (\text{eq.40})$$

O termo β , presente na equação 39, vale $1/K_B T$.

Então, a entalpia pode ser calculada a partir da energia interna:

$$H - H(0) = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V + K_B T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right) \quad (\text{eq.41})$$

A **tabela 7** resume as principais expressões para as funções de partição e contribuição térmica para entalpia e entropia. Essas expressões foram usadas neste trabalho. Finalmente, a energia livre de Gibbs é expressa por:

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (\text{eq.42})$$

Tabela 7 - Funções de partição referentes aos movimentos translacional, vibracional, rotacional e eletrônico, onde ε_i é a energia de cada nível i . **Fonte:** <http://cccbdb.nist.gov/thermo.asp>, acesso em 28/02/2011.

	q	$H(T) - H(0)$	S
Translacional	$\left(\frac{2\pi MK_B T}{h^2}\right)^{3/2} V$	$\frac{5}{2} RT$	$R \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m / h) + \frac{5}{2} \ln(K_B T) - \ln(p) + \frac{5}{2} \right]$
Vibracional	$\prod_i \frac{1}{1 - \exp(-hc\nu_i / K_B T)}$	$RT \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{K_B T}\right) \frac{e^{-h\nu_i / K_B T}}{1 - e^{-h\nu_i / K_B T}}$	$-R \sum_i \ln(1 - e^{-h\nu_i / K_B T}) + R \sum_i \frac{h\nu_i}{K_B T} \frac{e^{-h\nu_i / K_B T}}{(1 - e^{-h\nu_i / K_B T})}$
Rotacional Poliatômica	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} (I_a I_b I_c)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 K_B T}{h^2}\right)^{3/2}$	$\frac{3}{2} RT$	$R \left[\left(\frac{3}{2}\right) \ln\left(\frac{K_B T}{h}\right) - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{ABC}{\pi}\right) - \ln(\sigma) + \frac{3}{2} \right]$
Rotacional Linear	$\frac{8\pi^2 I K_B T}{\sigma h^2}$	RT	$R \left[\frac{\ln(8\pi^2 I K_B T)}{\sigma h^2} + 1 \right]$
Eletrônica	g	$RT \sum g_i(\varepsilon_i / K_B T) \frac{e^{-\varepsilon_i / K_B T}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i / K_B T}}$	$R \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i / K_B T} + R \frac{\sum g_i(\varepsilon_i / K_B T) e^{-\varepsilon_i / K_B T}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i / K_B T}}$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 1

5.1. Proposta Mecanística

O mecanismo proposto para a ozonólise do canfeno está apresentado na **figura 7**. Este mecanismo foi proposto com base em outros modelos para moléculas e reações semelhantes (SEINFELD, PADIS, 2006; MANAHAM, 2008).

A etapa inicial segue o mecanismo de Criegee para ozonólise de compostos olefínicos e envolve a adição eletrofílica do ozônio à molécula de canfeno, gerando um ozonídeo primário, um intermediário conhecido como 1,2,3-trioxolano (**etapa 1**). Esta etapa de adição de O₃ é exotérmica e se, por hipótese, o conteúdo energético for acumulado no produto, este será gerado em uma larga distribuição de estados vibracionais excitados, podendo sofrer rápida decomposição unimolecular. Consequência direta desta reação de decomposição unimolecular é a geração de birradicais de Criegee altamente energéticos (análogos em fase gasosa dos “*zwitterions*” de Criegee em solução) e compostos carbonílicos (**etapas 2 e 7**).

O birradical formado na etapa 2, peroximetileno, sofre reação de isomerização (**etapas 3 e 4**) e gera dioxirana (um importante intermediário em reações de oxidação atmosférica) e ácido fórmico, respectivamente. Além disso, este birradical também sofre reação de abstração de oxigênio, por reação com NO, gerando NO₂ e aldeído fórmico (**etapa 5**). Tal reação ocorre também com a dioxirana levando à formação do aldeído fórmico (**etapa 6**). Em outros mecanismos presentes na literatura, ainda se pode destacar a etapa de decomposição de birradicais tipo peroximetileno, indo à CHO + HO· (KROLL et al., 2001a; KROLL et al., 2001b).

Em paralelo, o peroxiradical cíclico formado na etapa 7 gera canfenilona (3,3-dimetil-biciclo[2.2.1] hepta-2-ona) (**etapa 8**), por abstração de oxigênio, ou por rearranjo, gera 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno (**etapa 9**) e 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno (**etapa 10**). Para investigar essa proposta mecanística, partimos primeiramente para a caracterização de cada estrutura e depois para a avaliação da termodinâmica das etapas individuais e do modelo global. Resultados obtidos para as propriedades moleculares são apresentados e discutidos nas próximas páginas.

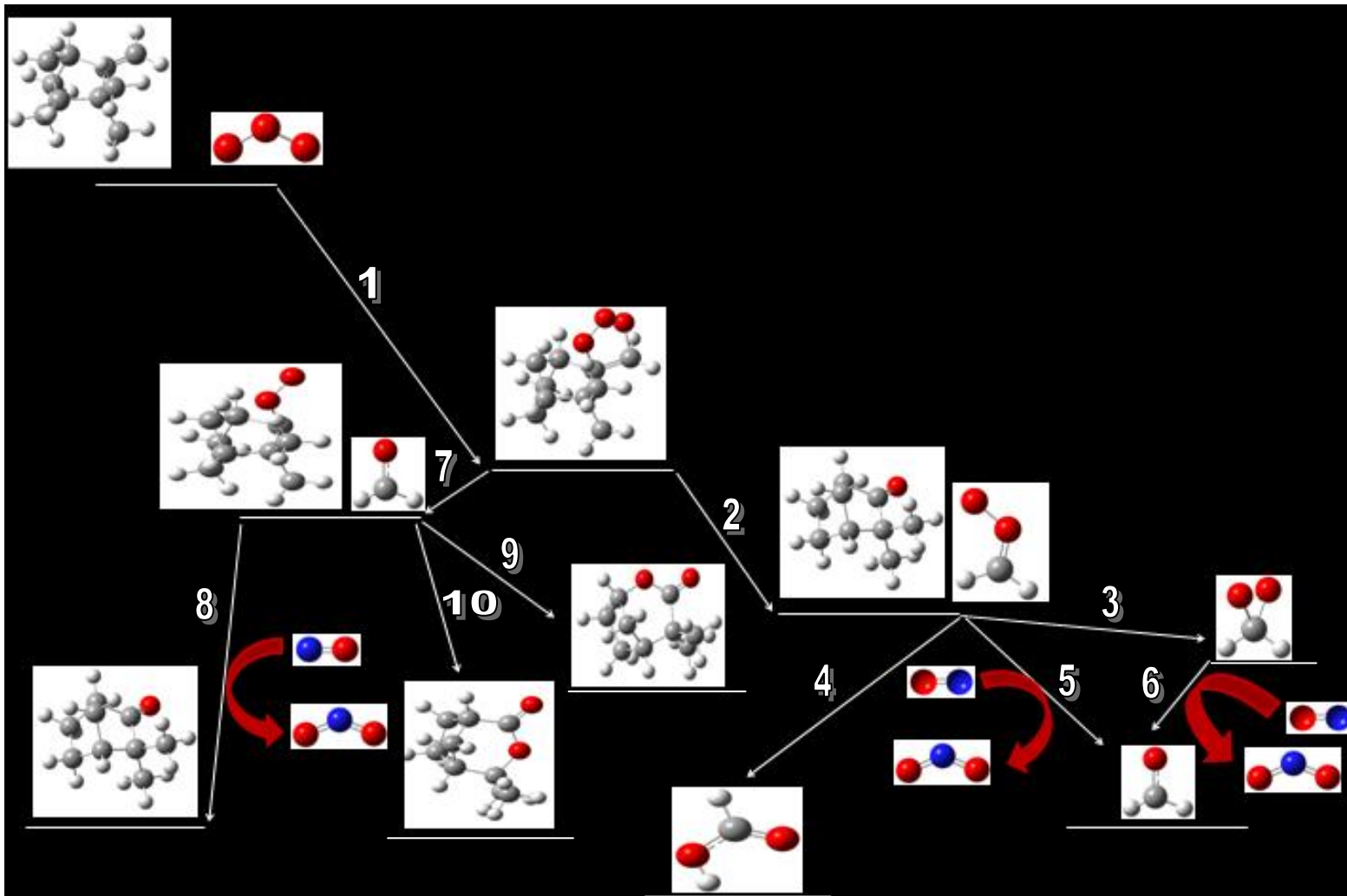


Figura 7 - Mecanismo proposto de oxidação do canfeno na troposfera.

5.2. Propriedades Moleculares

Os valores de distâncias interatômicas e ângulos de ligação (angstrons e graus, respectivamente), do ozônio, óxido nítrico, óxido nitroso, aldeído fórmico, peroximetileno, dioxirana e ácido fórmico e seus respectivos valores experimentais estão apresentados no **anexo A**. A molécula peroximetileno não possui dados experimentais de distâncias e ângulos de ligação disponíveis.

Os valores de frequência vibracional (cm^{-1}) do ozônio, óxido nítrico, óxido nitroso, aldeído fórmico, peroximetileno, dioxirana e ácido fórmico em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, seus respectivos valores de desvio médio (%) e raiz média quadrática (rms, cm^{-1}) estão apresentados no **anexo B**. Frequências vibracionais (cm^{-1}) mostram que as estruturas são mínimos locais. As moléculas peroximetileno e dioxirana não possuem dados experimentais de frequências vibracionais disponíveis para comparação com os valores calculados.

Para as moléculas canfeno, canfenilona, 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno, 2,2-dimetil- ϵ -caprolactona-3,6-metileno, peroxicíclico e ozonídeo primário não foram encontrados dados experimentais para geometria. Frequências vibracionais (cm^{-1}), apresentadas nos **anexos C-H**, mostram que as estruturas são mínimos locais.

Como pode ser observado nos **anexos A e B**, algumas moléculas presentes no mecanismo proposto possuem valores de distâncias interatômicas, ângulos de ligação e frequências vibracionais experimentais disponíveis (NIST, 2011 e as referências neste *site*; SUENRAM, LOVAS, 1978). Para a apresentação e discussão das propriedades moleculares, representações gráficas dos desvios médios (%) entre valores teóricos e experimentais frente aos funcionais e bases foram adotadas e são ilustradas nas **figuras 8-11**. Desvios médios maiores que zero devem ser interpretados como sendo os valores calculados maiores que os experimentais. De forma análoga, o mesmo raciocínio deve ser aplicado para a interpretação de valores negativos de desvios médios.

A comparação entre valores teóricos e experimentais permite que seja feita uma análise da qualidade dos cálculos realizados, assim como auxilia na discussão de parâmetros tais quais diferenças/semelhanças entre funcionais e bases utilizados neste trabalho. Abaixo serão discutidos os valores de desvios médios para cada uma das propriedades moleculares mencionadas: distâncias interatômicas, ângulos de ligação e frequências vibracionais.

Os desvios médios entre distâncias interatômicas calculadas e experimentais estão presentes na **figura 8**. De maneira geral, os dados seguem a tendência (em ordem crescente de qualidade): **mPW1K** < **MPW1PW91** < **B3LYP**, ou seja, o funcional B3LYP, em geral, fornece melhores resultados, seguido por MPW1PW91, e por último mPW1K.

O funcional B3LYP, na maioria dos casos, superestima os valores experimentais. Já o funcional MPW1PW91 subestima os valores experimentais em quase 100% dos casos, enquanto o funcional mPW1K subestima todas as distâncias comparadas.

Observa-se que, para a maioria dos casos, a melhoria (considerável) dos resultados não está relacionada diretamente com o aumento da base. Ou seja, as moléculas analisadas podem ser bem descritas, com relação às distâncias interatômicas, por bases pequenas. A qualidade dos resultados não se mostra comprometida pela ausência de funções de polarização e função difusa. Resultados gerados por bases maiores não mostram melhorias significativas em comparação aqueles obtidos com adoção de bases menores.

O ozônio é a molécula que melhor representa o perfil de perda de qualidade dos resultados com o aumento da base. Ao compararmos as quatro bases, observa-se uma tendência comum aos três funcionais (em ordem crescente de qualidade): **B4** < **B2** < **B3** < **B1**. Isso mostra que a descrição das propriedades moleculares do ozônio por DFT não é significativamente afetada pelo tamanho da base (limitada a conclusão pelo conjunto de bases e funcionais adotados neste trabalho). Além disso, o ozônio apresenta os maiores valores de desvios médios dentre todos os casos (entre aproximadamente -1 e -4,5%). Ou seja, todos os cálculos teóricos subestimam as medidas experimentais.

Os desvios médios entre ângulos de ligação calculados e experimentais estão ilustrados na **figura 9**. Os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K geram resultados para os ângulos de ligação com desvios de cerca de -3 a 2% em relação aos valores da literatura, sendo que superestimam as valores experimentais na maioria das situações. Entre os casos mais críticos encontram-se os ângulos OOO no ozônio e OCO na dióxirana. Para a maioria dos casos o aumento da base se reflete na melhoria da descrição dos ângulos.

O ângulo de ligação do ozônio apresenta os maiores valores de desvio (entre 0,92 e 1,41%) para os três funcionais, superestimando os dados experimentais. O funcional B3LYP é o que gera menores valores de desvios, seguido por MPW1PW91, e por último mPW1K.

Existe uma tendência particular para o ozônio envolvendo os três funcionais, com relação às quatro bases (em ordem crescente de qualidade): **B4** < **B3** < **B1** < **B2**. Porém, se para a descrição das distâncias interatômicas o uso da base pequena gera melhores resultados, para os ângulos de ligação esta característica não é observada. A presença da função difusa

gera maiores desvios, enquanto o aumento da base apenas pela inclusão de funções de polarização se mostra mais vantajoso. Entretanto, o incremento de função de polarização do tipo 2d e do tipo 2p diminui (embora não consideravelmente) os desvios médios.

As médias dos desvios entre frequências vibracionais calculadas e experimentais estão presentes na **figura 10**. O aumento da base não contribui significativamente para uma melhor descrição das frequências vibracionais. O funcional B3LYP é o que possui os menores valores de desvios médios (2,9 a 13,45%), seguido por MPW1PW91 (3,82 a 19,25%) e mPW1K (6,53 a 27,46%).

Com relação às moléculas óxido nítrico, óxido nitroso, aldeído fórmico e ácido fórmico, os funcionais B3LYP e MPW1PW91 descrevem relativamente bem as frequências vibracionais, com desvios máximos de 4,57% (óxido nítrico) e 7,83% (óxido nitroso), respectivamente. No entanto, no caso do ozônio, a descrição das frequências vibracionais se mostra comprometida nos três funcionais. Os valores de desvios médios estão todos acima de 10% no funcional B3LYP, enquanto para MPW1PW91 chegam a quase 20% e para mPW1K ultrapassam 25%.

Métodos que envolvem a construção de uma função de onda baseada em uma única referência apresentam problemas típicos na representação de sistemas dissociativos. Eventualmente, mesmo em sistemas ligados, descrições inadequadas para as propriedades relacionadas à (ou derivadas da) função de onda são obtidas. Parte desse problema surge pelo tratamento parametrizado da correlação intereletrônica. Métodos populares que operam na inclusão de correlação dinâmica, chamados pós Hartree-Fock, recuperam parte da energia de correlação, mas ainda o fazem com base em funções de onda de uma única configuração e, geralmente, ainda falham na descrição de limites assintóticos de dissociação (POPLE, 1999).

Quando a teoria Hartree-Fock não fornece um bom ponto de partida para os cálculos, os métodos pós Hartree-Fock causam erros sistemáticos. Tais erros estão associados a problemas em que um único determinante de Slater não é suficiente para a construção da função de onda do sistema e esses devem ser tratados por cálculos multiconfiguracionais, ou funções de onda auto consistente multiconfiguracionais (MC-SCF) (HARTREE, 1939; GODDARD, 1978).

De forma semelhante, a adoção de cálculos baseados na Teoria de Funcional de Densidade gera resultados com erros sistemáticos típicos para problemas multiconfiguracionais e devem ser avaliados com cautela.

O ozônio é um exemplo típico de sistema multiconfiguracional (LAIDIG, SCHAEFER, 1981). Embora formalmente seja uma molécula singlete de camada fechada, LAIDIG, SCHAEFER (1981) e WHEELER *et al.* (2008) estimaram o caráter birradical do ozônio em aproximadamente 23% e 33% respectivamente, o que sugere que métodos com configuração única não são adequados nesse tratamento.

Ainda que o problema multiconfiguracional do ozônio seja conhecido, nesse trabalho optou-se pelo uso dos cálculos segundo a Teoria de Funcional de Densidade (uma vez que a descrição das propriedades moleculares e energéticas do modelo por métodos MCSCF representaria um volume de cálculos de alto custo computacional) e os resultados serão quantificados e sua qualidade será analisada em termos da relação custo/benefício.

Os desvios médios entre as frequências vibracionais calculadas e experimentais, de acordo com cada modo vibracional na molécula de ozônio, estão presentes na **figura 11**. Os maiores valores de desvios são observados para o estiramento simétrico, estiramento assimétrico e por último, deformação angular. O funcional B3LYP possui os menores faixas de desvios médios nos três casos (entre 4 e 19%), seguido por MPW1PW91 (entre 8 e 28%) e mPW1K (entre 13 e 36%).

Considerando os desvios dos resultados obtidos pelo funcional B3LYP, pode-se dizer que esse conjunto de dados é suficientemente bom e que as propriedades moleculares (mesmo das espécies com alto caráter multiconfiguracional, como o ozônio) foram bem descritas com a adoção do B3LYP e com o uso das bases B1-B4 adotadas nesse trabalho.

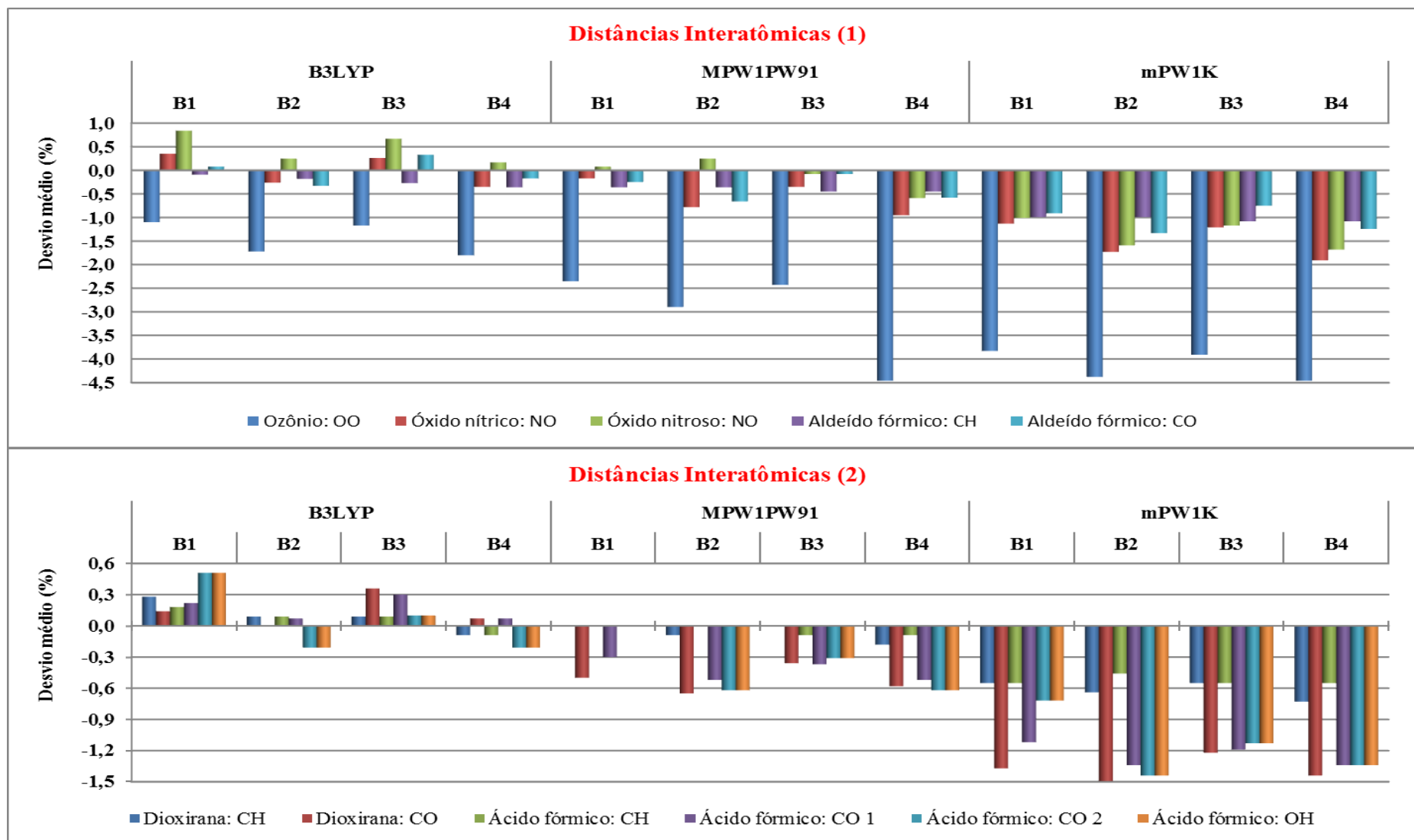


Figura 8 - Desvios médios (%) entre distâncias interatômicas calculadas e experimentais. (1): ozônio (distância OO), óxido nítrico e óxido nítrico (distância NO) e aldeído fórmico (distâncias CH e CO). (2): dioxirana (distâncias CH e CO) e ácido fórmico (distâncias CH, CO 1, CO 2 e OH). Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).

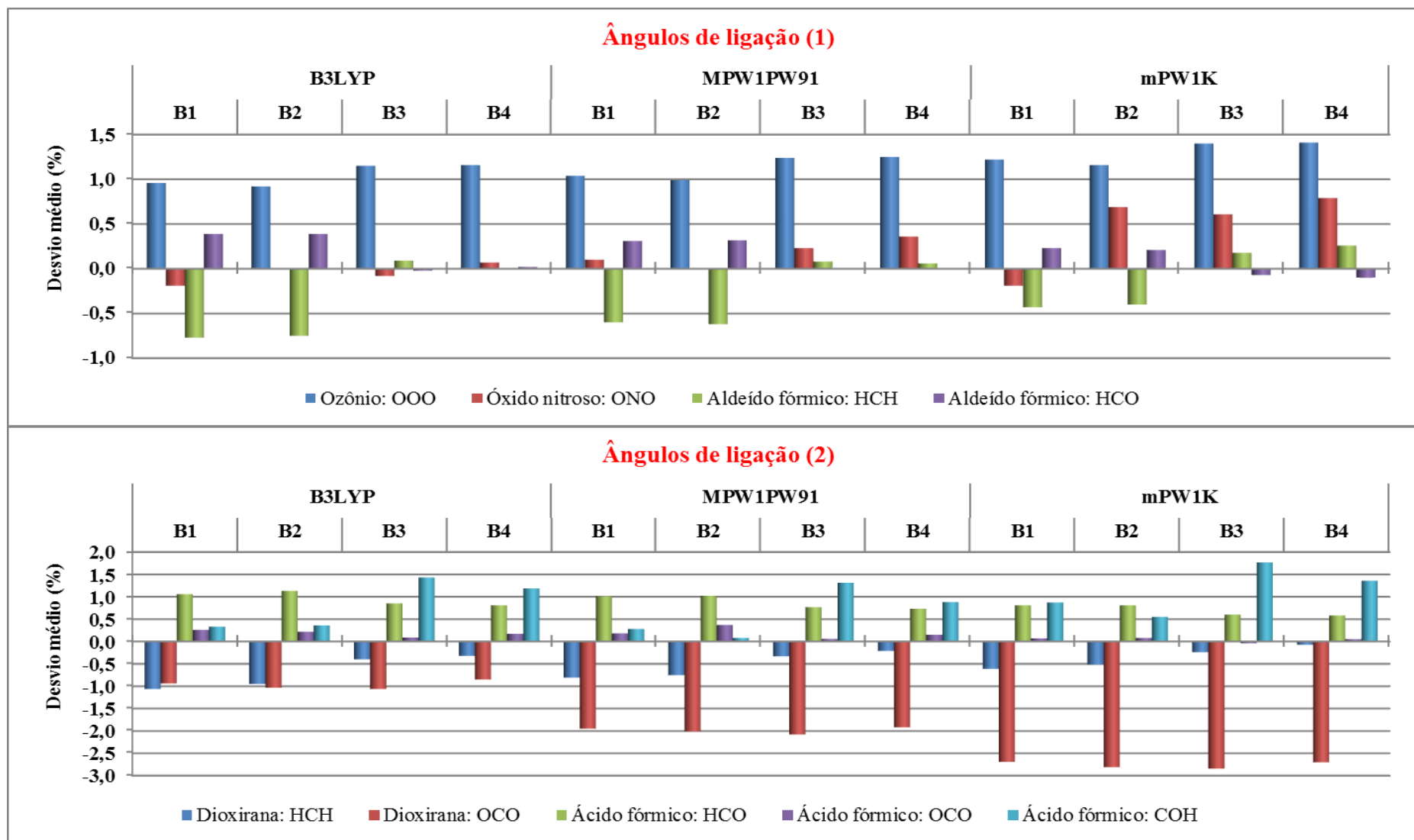


Figura 9 - Desvios médios (%) entre ângulos de ligação calculados e experimentais. (1): ozônio (ângulo OOO), óxido nitroso (ângulo ONO) e aldeído fórmico (ângulos HCH e HCO). (2): dioxirana (ângulos HCH e OCO) e ácido fórmico (ângulos HCO, OCO e COH). Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).

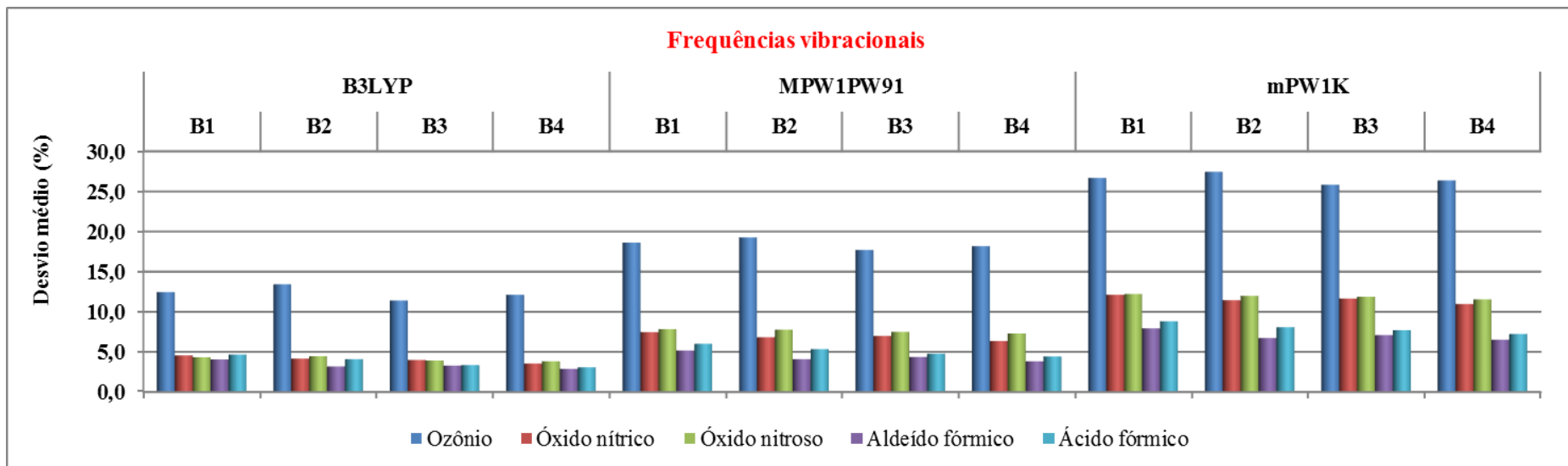


Figura 10 - Médias dos desvios (%) entre frequências vibracionais calculadas e experimentais para o ozônio, óxido nítrico, óxido nítrico, aldeído fórmico e ácido fórmico. Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).

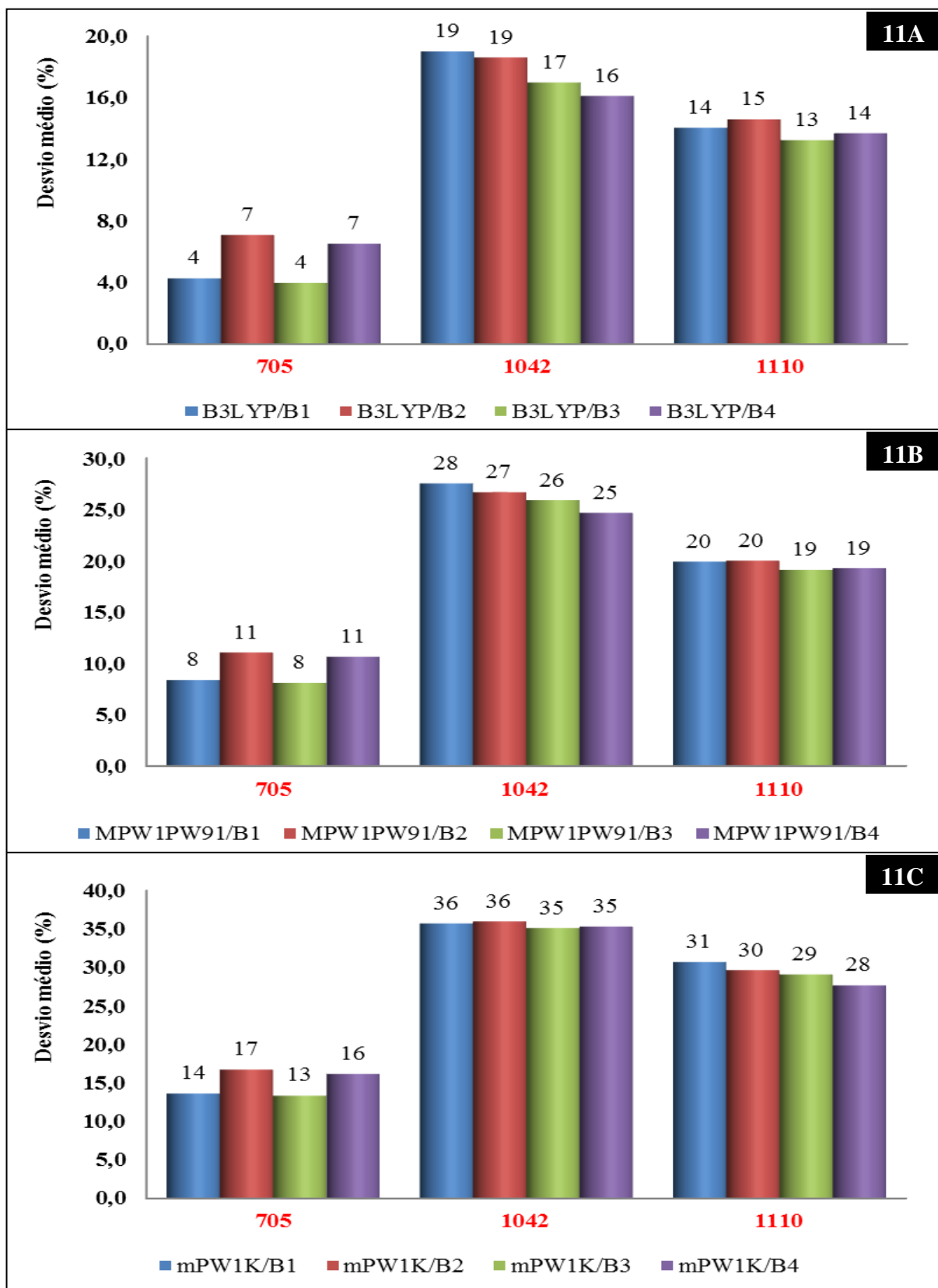


Figura 11 - Desvios médios (%) entre frequências vibracionais calculadas e experimentais para o ozônio. 11A: B3LYP; 11B: MPW1PW91 e 11C: mPW1K. Os valores de desvio estão divididos por modos vibracionais: 705 cm⁻¹ (deformação angular); 1042 cm⁻¹ (estiramento simétrico) e 1110 cm⁻¹ (estiramento assimétrico). Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1 (6-31G(d)), B2 (6-31G(2d,2p)), B3 (6-31+G(d,p)) e B4 (6-31+G(2d,2p)).

Com relação ao ozonídeo primário do canfeno, como foi dito anteriormente, não foram encontrados dados experimentais para geometria. No entanto, SAMUNI *et al.* (1998) e GILLIES e KUCZKOWSKI (1972) realizaram estudos com os ozonídeos primários do 1-hexeno e do etileno, respectivamente. Ambos determinaram algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente), sendo que SAMUNI e colaboradores (1998) realizaram cálculos teóricos em nível B3LYP e base 6-311G(d) e GILLIES e KUCZKOWSKI (1972) utilizaram espectroscopia rotacional.

As distâncias e ângulos analisados nos ozonídeos primários do 1-hexeno e do canfeno estão presentes na **figura 12**. Os valores das distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) e os valores de desvios médios (%) (usando o ozonídeo primário do 1-hexeno como padrão de comparação) estão presentes nos **anexos J e K**, respectivamente.

Apesar das diferenças de funcionais e bases, uma comparação entre as distâncias e ângulos de ligação presentes neste trabalho e no trabalho de SAMUNI *et al.* (1998) mostra-se bastante satisfatória, visto que não foram observados desvios médios maiores que 3,85% (para rápida localização, esse dado se apresenta destacado no **anexo K** e outros valores podem ser consultados nessa tabela). Sendo assim, nossos resultados não se mostram comprometidos, pois existe um bom acordo entre os valores teóricos apesar das diferenças mencionadas anteriormente.

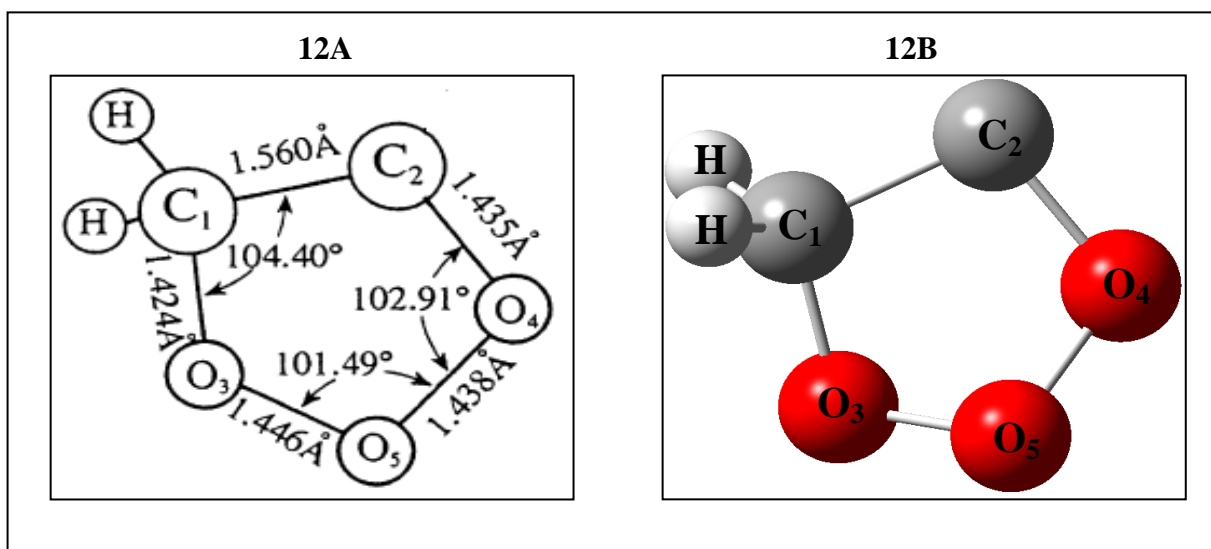


Figura 12 - Algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) analisados (12A: ozonídeo primário do 1-hexeno (SAMUNI *et al.*, 1998), 12B: ozonídeo primário do canfeno).*Para uma melhor visualização, o restante da cadeia foi omitido da figura.

BHandHLYP) são pequenos e menores que os B3LYP. Entretanto, tal trabalho menciona apenas cálculos referentes aos pontos de sela, sem citar os níveis de teoria usados na literatura para as primeiras determinações e que foram usadas para comparação com os dados mPW1K. Além disso, não relaciona geometrias e frequências vibracionais calculadas para mínimos contra dados experimentais. Suas conclusões são, portanto, bastante específicas para os pontos de sela não podendo ser extendidas aos casos que envolvem mínimos globais ou locais. Nossos resultados demonstram que o funcional mPW1K apresenta menor eficácia em comparação ao B3LYP e MPW1PW91 na determinação das geometrias dos mínimos.

5.3. Conclusões Parciais 1

O mecanismo de ozonólise do canfeno foi proposto de acordo com exemplos de moléculas e reações semelhantes (disponíveis na literatura). Todas as estruturas foram caracterizadas e usadas na avaliação termoquímica de cada etapa e do modelo global.

O funcional B3LYP, em geral, forneceu os melhores resultados para os desvios médios entre distâncias interatômicas calculadas e experimentais. O aumento da base, seja por adição de função difusa ou funções de polarização, não está diretamente relacionado com a melhoria (significativa) dos resultados. O ozônio é a molécula que melhor representa o perfil de perda de qualidade dos resultados com o aumento da base. Os desvios médios entre ângulos de ligação calculados e experimentais apresentaram melhores resultados com o aumento da base na maioria dos casos. O funcional B3LYP gerou menores valores de desvios. Entre os casos mais críticos encontram-se os ângulos OOO no ozônio e OCO na dioxirana, sendo que o ângulo de ligação do ozônio apresentou os maiores valores de desvios (entre 0,92 e 1,41%).

O aumento da base não contribuiu significativamente para a melhoria da descrição das frequências vibracionais. O funcional B3LYP gerou os melhores resultados. No entanto, os valores de desvios médios obtidos para a molécula de ozônio (nos três funcionais empregados) são considerados elevados e devem ser analisados cuidadosamente. De maneira geral, pode-se considerar que os valores obtidos para o funcional B3LYP são relativamente bons, até mesmo para a descrição das propriedades moleculares de espécies com considerável caráter multiconfiguracional (como o ozônio, por exemplo). Além disso, as bases empregadas (B1-B4) mostraram-se adequadas ao serem combinadas com B3LYP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 2

6.1. Termoquímica

A avaliação inicial de uma proposta mecanística para uma reação química deve envolver a análise termodinâmica do processo. Entende-se aqui a investigação termoquímica tanto das etapas individuais no mecanismo proposto quanto à análise global visando esclarecer se as etapas propostas são termodinamicamente favoráveis à evolução do processo e se o modelo químico global é válido e representativo para o fenômeno. Estes aspectos são quantitativamente investigados através das funções de estado termodinâmico e suas variações na faixa de temperaturas correspondentes aos ensaios experimentais. Certamente, a investigação cinética é fundamental e uma boa correlação é esperada entre perfis temporais e leis de velocidade previstas através do modelo químico e dados experimentais, mas a informação termodinâmica de equilíbrio é crucial para o estabelecimento da sequência de etapas elementares que compõem a proposta do modelo químico.

Para a avaliação termoquímica são consideradas, primeiramente, as diferenças entre as energias totais de produtos e reagentes em cada etapa tomada como elementar no mecanismo. A correção de energia de ponto zero é aplicada à energia eletrônica e corresponde aos efeitos das vibrações moleculares que persistem a 0K. O resultado disso é a diferença de energia (potencial) vibracionalmente adiabática e, como estabelecido, representa o perfil energético da etapa a 0K. Para a descrição da variação de energia interna do sistema, a temperaturas superiores, outras correções estatísticas devem ser incluídas. Estas correções incluem efeitos devidos às translações, rotações e vibrações moleculares (e, eventualmente eletrônicos), calculados para determinada pressão e temperatura. No caso das diferenças de entalpia e de energia livre de Gibbs temos que os valores teóricos representam as variações de energias eletrônicas somadas às contribuições térmicas entálpica e da energia livre de Gibbs somada à contribuições térmicas entrópica do sistema.

Ao longo deste capítulo, três considerações serão feitas para compor a análise termoquímica do modelo. A primeira consideração será feita em relação aos perfis entálpicos das etapas individuais e do modelo global, de onde se deseja destacar a exotermicidade do processo de ataque eletrofílico de ozônio à dupla ligação do canfeno e na formação dos

produtos de ozonólise. Em uma segunda análise, deseja-se quantificar a sensibilidade dos valores encontrados para as diferenças de entalpia frente às diferentes bases e funcionais adotados e demonstrar como esses valores são afetados em função do nível do cálculo teórico. Finalmente, em uma terceira abordagem, cálculos de diferenças de energia livre de Gibbs são utilizados para a previsão da composição do sistema no equilíbrio (tomando como referência o sistema a 298,15K e 1 bar).

Destaca-se que as tendências que serão observadas neste trabalho para as diferenças de entalpia e de energia livre de Gibbs obtidas através de cálculos DFT adotados os diferentes funcionais **B3LYP**, **MPW1PW91** e **mPW1K** e bases são, na verdade, reflexos das diferenças de energias eletrônicas corrigidas pelas energias de ponto zero (mais do que das contribuições térmicas para a entalpia e energia livre de Gibbs), como demonstrado a seguir.

Os valores calculados para a entropia absoluta (a uma dada temperatura e pressão) estão intimamente relacionados com os resultados obtidos para as propriedades moleculares, em particular, as frequências vibracionais. No capítulo anterior, pôde ser observada a dependência das frequências vibracionais com o funcional e com a base e demonstrou-se que para um mesmo funcional, o aumento da base não trazia mudanças significativas para as propriedades moleculares. Por outro lado, frequências vibracionais calculadas para uma dada molécula poderiam variar significativamente em função do funcional adotado, usando a mesma base.

Se tomarmos a expressão da energia livre de Gibbs e considerarmos que a energia livre é uma função de variáveis discretas (as bases adotadas nos cálculos teóricos):

$$G_i(b) = H_i(b) - TS_i(b) \quad (\text{eq.43})$$

onde o índice i representa a base i e $G_i(b)$ é o valor de G obtido com um dado funcional e a base i . O efeito do funcional não estará quantificado nessa abordagem.

Derivando termo a termo com relação a b , teremos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial b}\right)_{G_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial b}\right)_{H_i} - T \left(\frac{\partial S}{\partial b}\right)_{S_i} \quad (\text{eq.44})$$

Considerando que $\left(\frac{\partial S}{\partial b}\right) \ll \left(\frac{\partial H}{\partial b}\right)$, ou seja, o primeiro termo é muito pequeno comparado ao segundo termo, podemos interpretar a equação anterior como:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial b}\right)_{G_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial b}\right)_{H_i} \quad (\text{eq.45})$$

Tomando, na mesma abordagem, a expressão geral da entalpia:

$$H_i(b) = U_i(b) + PV \quad (\text{eq.46})$$

E se também derivarmos com relação ao termo b , referente ao efeito da base:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial b}\right)_{H_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial b}\right)_{U_i} + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial b}\right) \quad (\text{eq.47})$$

O termo $\frac{\partial}{\partial b}(PV)$ na equação anterior é igual a zero, pois pressão e volume não tem relação com o efeito da base. Sendo assim, teremos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial b}\right)_{H_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial b}\right)_{U_i} \quad (\text{eq.48})$$

As equações anteriores podem ser comparadas de tal forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial b}\right)_{G_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial b}\right)_{H_i} = \left(\frac{\partial E}{\partial b}\right)_{E_i} \quad (\text{eq.49})$$

onde os valores $E_i(b)$ referem-se às diferenças de energias corrigidas por energia de ponto zero. Portanto, o efeito do nível do cálculo teórico sobre a quantidade ΔH deve ser o mesmo que sobre a quantidade ΔG (não sendo necessária a reavaliação do efeito do cálculo teórico sobre esta função), sendo essa interpretação ainda estendida para as diferenças de energia corrigidas por energia de ponto zero.

6.2. Análise de Perfis Entálpicos

Os valores de entalpia (**H**, hartrees), entropia (**S**, calmol⁻¹K⁻¹) e energia livre de Gibbs (**G**, hartrees) calculados para as moléculas envolvidas no mecanismo a 298,15K são apresentados no **Anexo I**. Os valores de ΔH (kcalmol⁻¹), ΔS (calmol⁻¹K⁻¹) e ΔG (kcalmol⁻¹) calculados para as etapas do mecanismo a 298,15K, com diferentes funcionais e bases, são apresentadas na **tabela 8**.

A análise termodinâmica do modelo proposto sugere reações altamente exotérmicas, com valores (em módulo) bastante altos para as diferenças de entalpia. O processo global (considerando o ácido fórmico e a canfenilona como estados finais) apresenta $\Delta H_{298,15K}^{\circ} = -179,18$ kcalmol⁻¹, $-181,29$ kcalmol⁻¹ e $-192,96$ kcalmol⁻¹ nos funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, respectivamente, e base 6-31+G(2d,2p). Estes valores refletem a sequência de abaixamento (em módulo): $\Delta H^{\text{B3LYP}} < \Delta H^{\text{MPW1PW91}} < \Delta H^{\text{mPW1K}}$. Com relação às bases, com os três funcionais foram observados a mesma tendência (em módulo): B1 < B2 < B3 < B4. Por exemplo, para o funcional B3LYP foram obtidos: B1 = $-174,37$, B2 = $-175,25$, B3 = $-178,68$ e B4 = $-179,18$, todos em kcalmol⁻¹.

De forma semelhante, o modelo global apresenta valores de $\Delta G_{298,15K}^{\circ} = -179,90$ kcalmol⁻¹, $-182,04$ kcalmol⁻¹ e $-193,72$ kcalmol⁻¹, calculados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, respectivamente. As tendências de abaixamento de ΔG (em módulo) para os funcionais e as bases seguem a mesma sequência que ΔH . Tais valores validam o mecanismo proposto de oxidação do canfeno como sendo espontâneo, com formação de espécies estáveis.

Diagramas de entalpia absoluta (energia total somada às contribuições térmicas a 298,15K) com relação às bases **B1**, **B2**, **B3** e **B4** estão representados nas **Figuras 14 – 26**. Observa-se que o funcional B3LYP fornece os maiores valores (em módulo) de entalpia absoluta em qualquer uma das bases adotadas neste trabalho.

Tabela 8 - Valores de ΔH (kcalmol⁻¹), ΔS (calmol⁻¹K⁻¹) e ΔG (kcalmol⁻¹) para o mecanismo^a a 298,15K nos níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^b.

Funcionais	Bases	Propriedades	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7	Etapa 8	Etapa 9	Etapa 10
B3LYP	B1	ΔH	-56,586	-7,246	-23,594	-110,538	-67,615	-44,021	-7,040	-67,821	-101,611	-103,702
		ΔS	-46,954	49,572	-0,722	-0,256	2,369	3,091	48,140	3,801	-1,854	-1,104
		ΔG	-42,587	-22,026	-23,379	-110,462	-68,321	-44,943	-21,393	-68,955	101,057	-103,400
	B2	ΔH	-53,860	-8,267	-22,206	-113,122	-68,804	-45,879	-7,780	-68,571	-101,229	-103,288
		ΔS	-46,940	49,566	-0,679	-0,230	0,986	1,665	48,196	2,356	-1,882	-1,017
		ΔG	-39,864	-23,045	-22,003	-113,053	-68,379	-46,375	-22,150	-69,273	-100,688	-102,984
	B3	ΔH	-52,744	-13,808	-20,687	-112,123	-66,318	-45,631	-14,145	-65,892	-98,303	-100,974
		ΔS	-46,771	49,367	-0,737	-0,242	0,957	1,694	47,649	2,675	-1,215	-0,873
		ΔG	-38,799	-28,527	-20,467	-112,051	-66,603	-46,136	-28,351	-66,780	-97,940	-100,713
	B4	ΔH	-49,798	-16,103	-19,640	-113,276	-67,422	-47,781	-16,325	-67,199	-98,923	-101,508
		ΔS	-46,666	49,304	-0,682	-0,212	0,967	1,649	47,567	2,704	-1,152	-0,766
		ΔG	-35,884	-30,803	-19,438	-113,213	-67,710	-48,272	-30,506	-68,006	-98,580	-101,280
MPW1PW91	B1	ΔH	-62,948	-0,168	-26,979	-113,811	-70,013	-43,034	0,146	-70,326	-102,703	-104,594
		ΔS	-47,380	50,005	-0,718	-0,189	2,419	3,317	48,487	3,937	-1,853	-0,771
		ΔG	48,822	-15,077	-26,675	-113,754	70,734	-43,970	-14,310	-71,501	-102,151	-104,364
	B2	ΔH	-60,513	-0,934	-25,715	-116,489	-70,599	-44,883	-0,469	71,064	-102,293	-104,137
		ΔS	-47,351	49,978	-0,678	-0,172	1,035	1,713	48,247	2,766	-1,595	-0,494
		ΔG	-46,396	-15,836	-2,513	-116,438	-70,907	-45,393	-14,854	-71,889	-101,817	-103,988
	B3	ΔH	-59,920	-5,483	-24,910	-115,462	-68,968	-44,059	-5,792	-68,659	-99,666	-102,087
		ΔS	-47,176	49,789	-0,726	-0,172	2,395	3,121	48,145	4,039	-1,483	-0,777
		ΔG	-45,854	-20,328	-24,101	-115,410	-69,682	-45,582	-20,147	-69,863	-99,224	-101,856
	B4	ΔH	-57,201	-7,516	-23,322	-116,579	-70,220	-46,898	-7,782	-69,954	-100,238	-102,550
		ΔS	-47,132	49,786	-0,680	-0,150	1,021	1,701	48,138	2,669	-1,514	-0,685
		ΔG	-43,148	-22,359	-23,119	-116,534	-70,523	-47,404	-22,135	-70,748	-99,787	-102,346

^a: ver etapas esquematizadas na **Figura 7**, página 42.

^b: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

Tabela 8: continua

Tabela 8: continuação

mPWIK	B1	ΔH	-72,852	4,789	-31,516	-120,876	-70,821	-39,305	3,169	-69,202	-107,417	-109,321
		ΔS	-47,621	50,278	-0,747	-0,188	1,026	1,773	48,789	2,515	-1,755	-0,73
		ΔG	-58,654	-10,201	-31,294	-120,821	-71,128	-39,834	-11,378	-69,951	-106,894	-109,103
	B2	ΔH	-72,853	-8,267	-22,206	-113,122	-68,084	-45,879	-7,780	-68,571	-101,229	-103,288
		ΔS	-47,621	49,566	-0,679	-0,23	0,986	1,665	48,196	2,356	-1,882	-1,017
		ΔG	-58,654	-23,045	-22,003	-113,053	-68,379	-46,375	-22,150	-69,273	-100,668	-102,984
	B3	ΔH	-72,853	-5,207	-24,563	-113,026	-69,202	-44,639	-5,690	-68,719	-99,782	-102,140
		ΔS	-47,621	49,897	-0,729	-0,178	3,194	3,923	48,281	4,81	-1,467	-0,792
		ΔG	-58,654	-20,083	-24,346	-112,974	-70,080	-45,570	-20,084	-69,915	-99,344	-101,904
	B4	ΔH	-72,853	-0,934	-25,715	-116,489	-70,599	-44,883	-0,469	-71,064	-102,293	-104,137
		ΔS	-47,621	49,978	-0,678	-0,172	1,035	1,713	48,247	2,766	-1,595	-0,494
		ΔG	-58,654	-15,836	-25,513	-116,438	-70,906	-45,393	-14,853	-71,889	-101,817	-103,988

^a: ver etapas esquematizadas na **Figura 7**, página 42.

^b: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

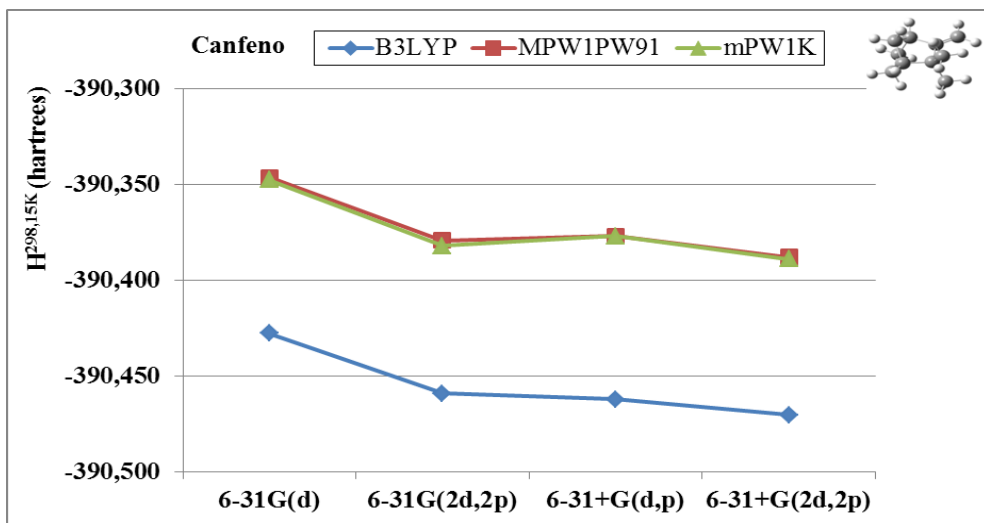


Figura 14 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o canfeno em diferentes bases e funcionais.

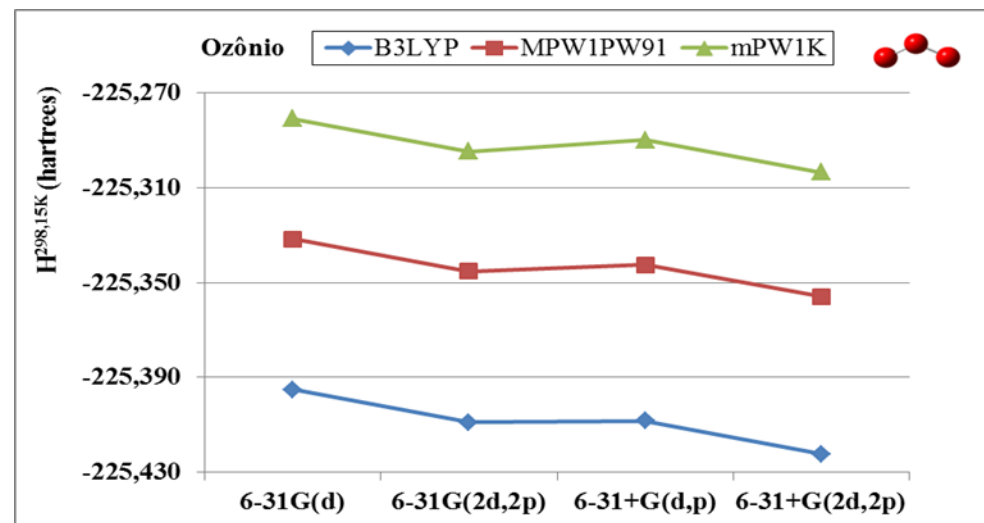


Figura 15 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o ozônio em diferentes bases e funcionais.

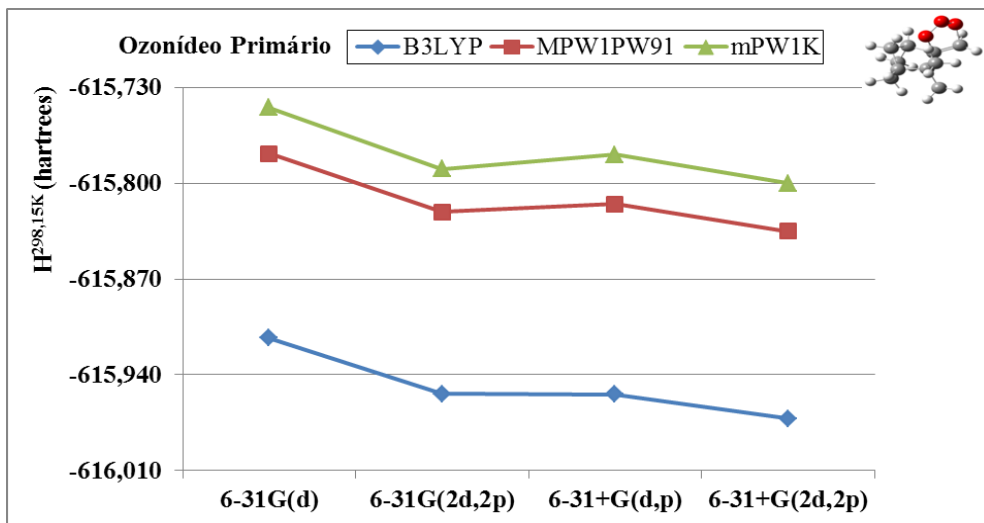


Figura 16 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o ozonídeo primário em diferentes bases e funcionais.

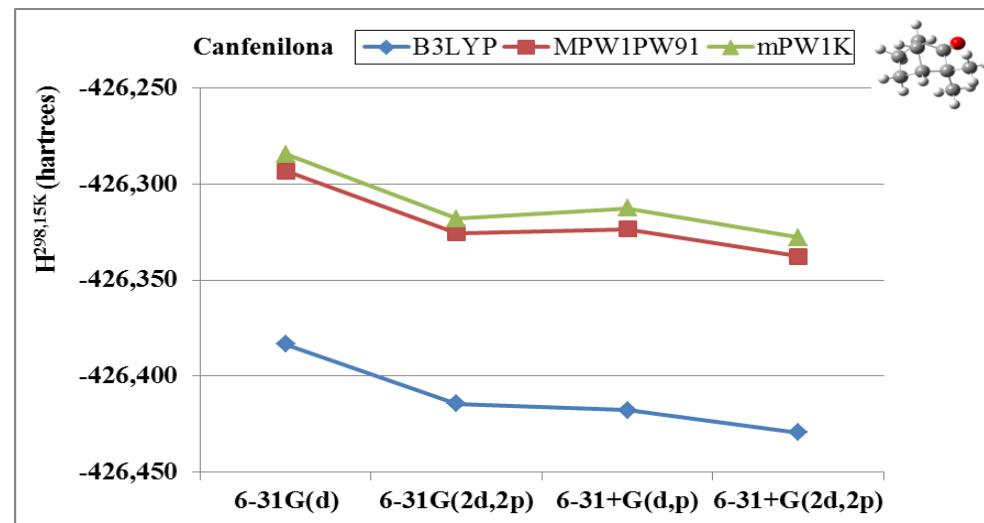


Figura 17 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a canfenilona em diferentes bases e funcionais.

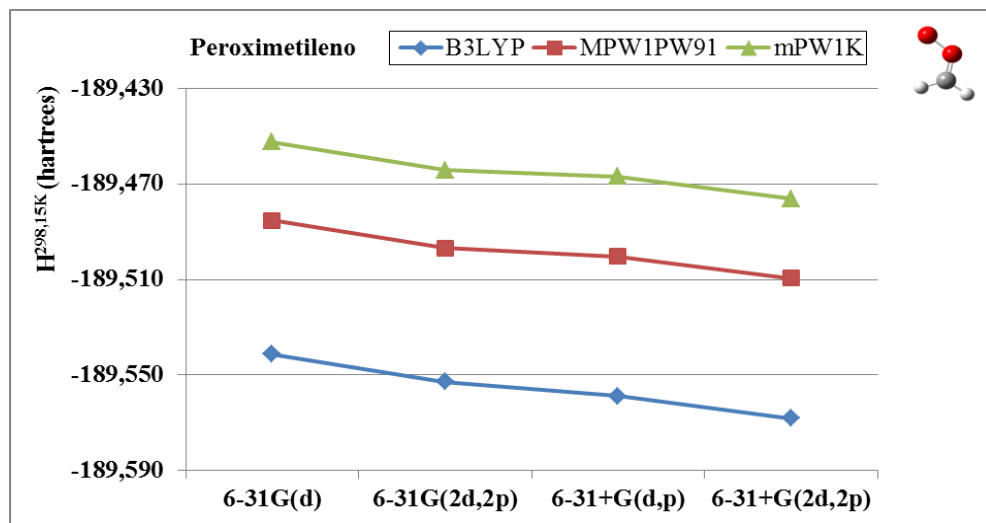


Figura 18 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o peroximetileno em diferentes bases e funcionais.

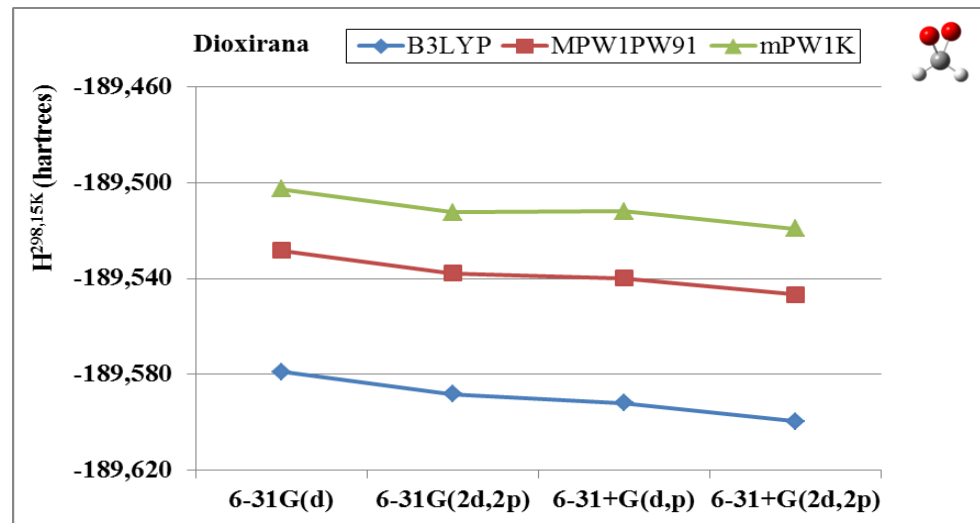


Figura 19 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a dioxirana em diferentes bases e funcionais.

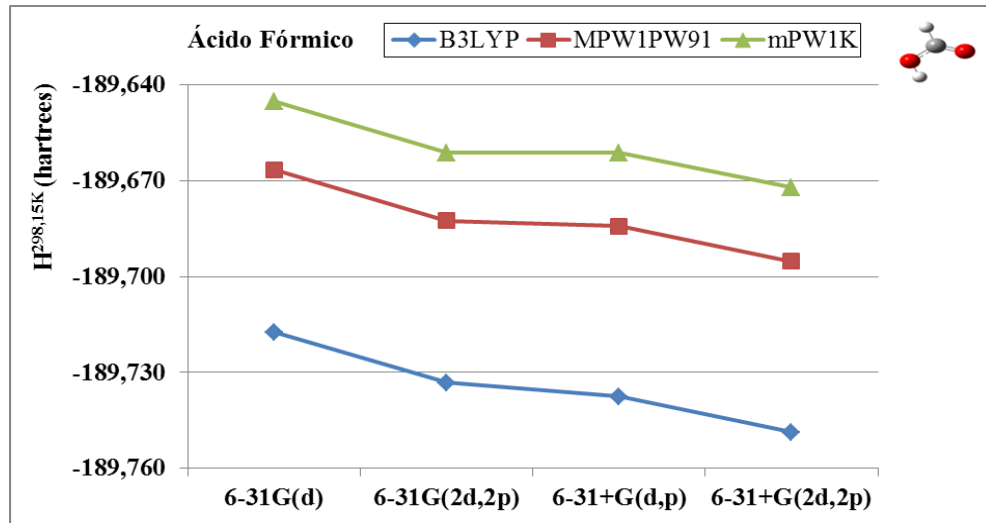


Figura 20 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o ácido fórmico em diferentes bases e funcionais.

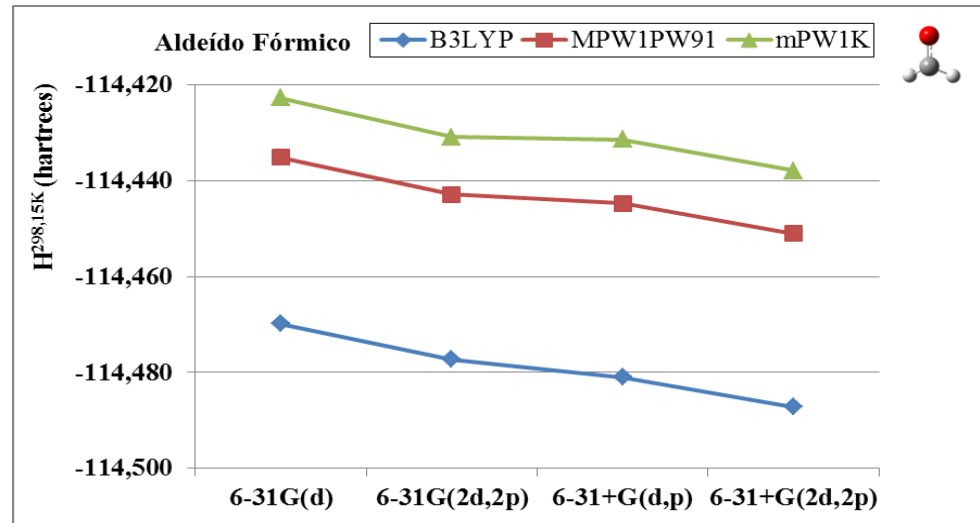


Figura 21 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o aldeído fórmico em diferentes bases e funcionais.

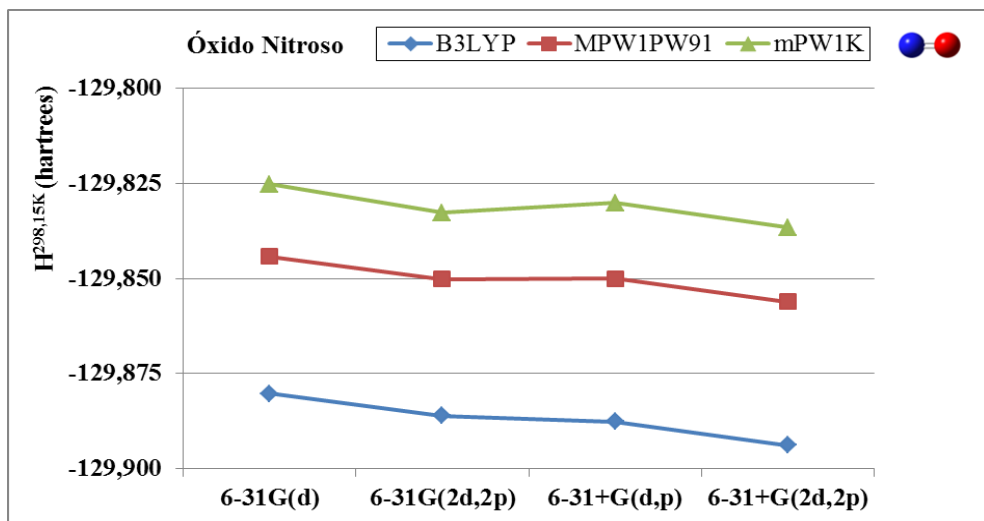


Figura 22 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o óxido nitroso em diferentes bases e funcionais.

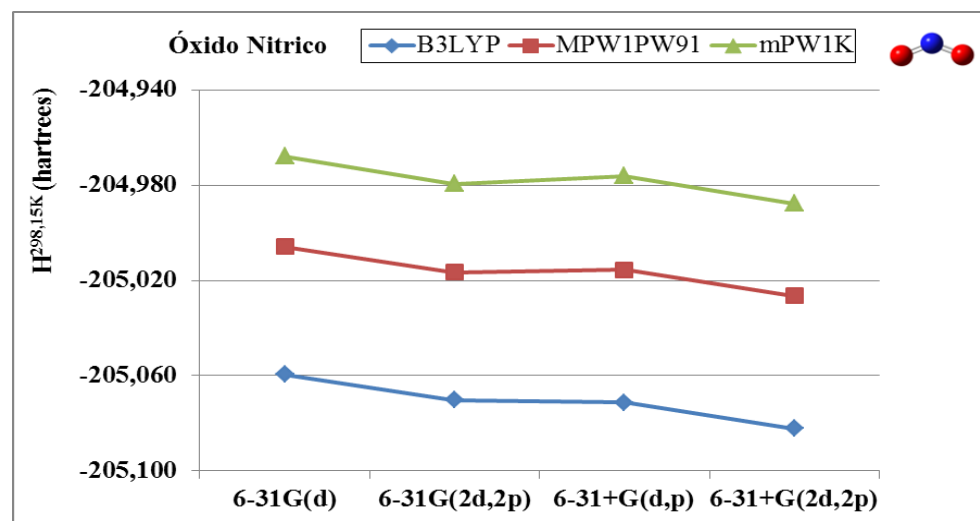


Figura 23 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o óxido nitrico em diferentes bases e funcionais.

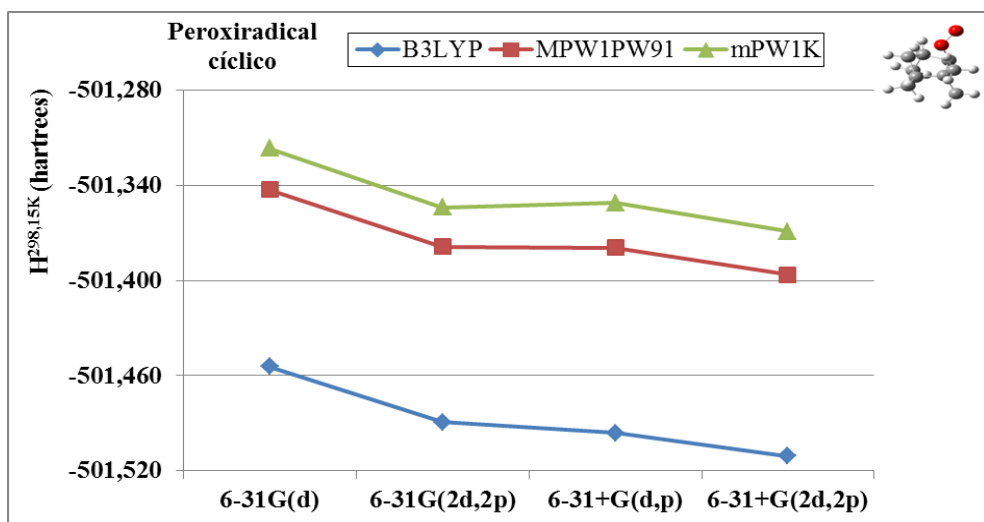


Figura 24 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para o peroxirradical cíclico em diferentes bases e funcionais.

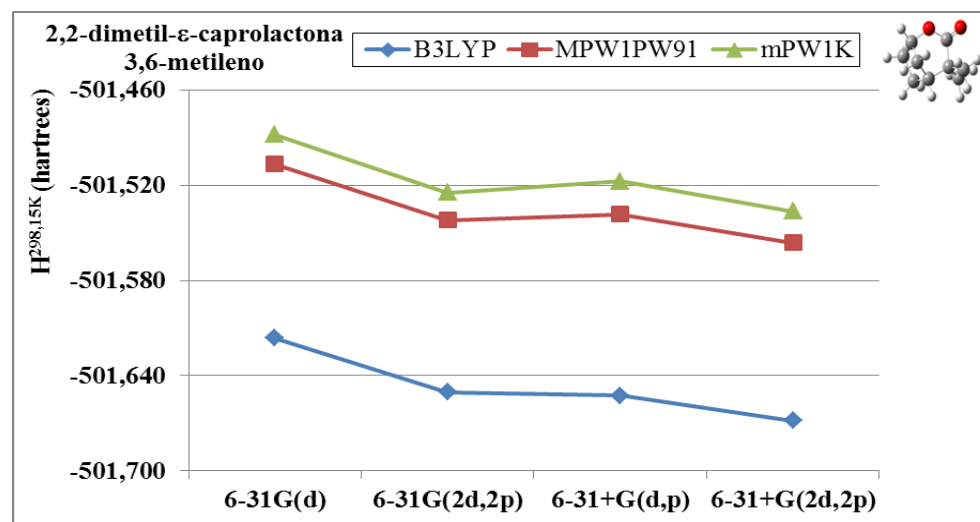


Figura 25 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno em diferentes bases e funcionais.

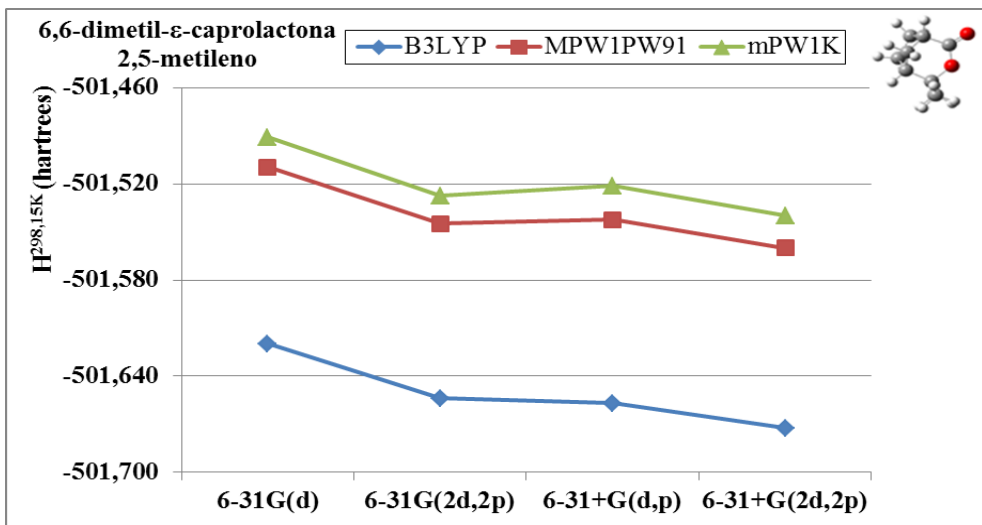
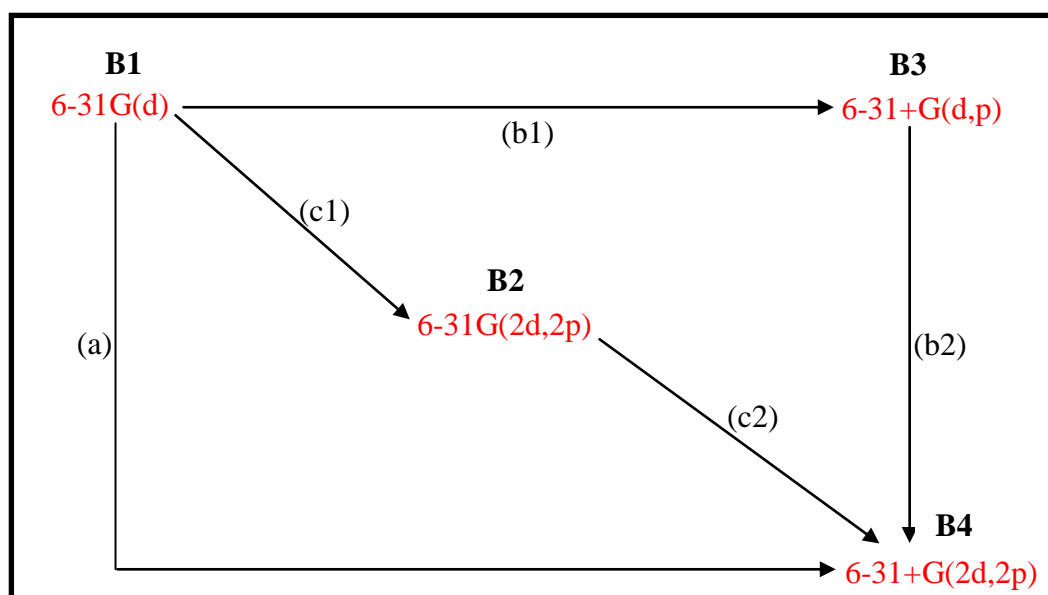


Figura 25 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em hartrees) obtidas a 298,15K para a 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno em diferentes bases e funcionais.

6.3. Análise dos Efeitos do Funcional e da Base sobre as Propriedades Termoquímicas

Optou-se por analisar a entalpia a partir de três funcionais e quatro bases (6-31G(d), 6-31G(2d,2p), 6-31+G(d,p) e 6-31+G(2d,2p)). Foram realizados cálculos em bases diferentes com a finalidade de avaliar qual a descrição mínima necessária para a investigação do modelo químico (levando ainda em conta a falta de dados termoquímicos na literatura para a ozonólise do canfeno, e, portanto, o compromisso com a obtenção e sugestão de dados da maior qualidade possível, dentro das limitações computacionais). Os resultados mais relevantes serão mostrados nas próximas páginas.

Para cada funcional, a base foi sistematicamente melhorada através da inclusão de função difusa e de funções de polarização. São discutidos cinco efeitos: (a) *efeito global do aumento da base*, (b1) *inclusão de função difusa em base com pequeno espaço de funções de polarização*, (b2) *inclusão de funções de polarização com maior momento angular em base com função difusa*, (c1) *inclusão de funções de polarização com maior momento angular em base sem função difusa* e (c2) *inclusão de função difusa em base com funções de alto momento angular*. O **esquema 5** representa um modelo generalizado dos quatro efeitos que serão discutidos nesta seção.



Esquema 5 - Avaliação sistemática de aumento da base e seus efeitos sobre as propriedades termoquímicas.

6.3.1. Efeito global do aumento da base

De maneira geral (e como esperado), o aumento da base, **6-31G(d) → 6-31+G(2d,2p)** (linha “a” no esquema 5), causa o abaixamento da entalpia nos três funcionais empregados. Esse efeito foi quantificado considerando primeiro a variação nos valores de entalpia obtidos em função do aumento da base para um dado funcional ($\Delta_{b4,1}^x$) e, em um segundo momento, considerando também o efeito do funcional ($\Delta_f(\Delta_{b4,1})$):

$$\Delta_{b4,1}^x = H_{x,B4}^{298,15K} - H_{x,B1}^{298,15K}, \quad x = \text{B3LYP, MPW1PW91 ou mPW1K.}$$

$$\Delta_f(\Delta_{b4,1}) = \left(H_{B3LYP,B4}^{298,15K} - H_{B3LYP,B1}^{298,15K} \right) - \left(H_{f,B4}^{298,15K} - H_{f,B1}^{298,15K} \right), \quad f = \text{MPW1PW91 ou mPW1K.}$$

Na **tabela 9** são mostradas as diferenças entre valores de entalpia calculados usando as bases **B1** e **B4** para cada funcional B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K ($\Delta_{b4,1}^x$) e o efeito do funcional ($\Delta_f(\Delta_{b4,1})$). Os valores de ($\Delta_{b4,1}^x$) são todos negativos, mostrando que $H_{x,B1}^{298,15K} > H_{x,B4}^{298,15K}$, para qualquer funcional.

Tabela 9 - Valores de ($\Delta_{b4,1}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b4,1})$) (em kcalmol⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.

Molécula	($\Delta_{b4,1}$) ^{B3LYP}	($\Delta_{b4,1}$) ^{MPW1PW91}	($\Delta_{b4,1}$) ^{mPW1K}	($\Delta_f(\Delta_{b4,1})$) ^a	($\Delta_f(\Delta_{b4,1})$) ^b
Óxido Nítrico	-8,45	-7,52	-7,10	-0,93	-1,35
Aldeído Fórmico	-10,90	-9,96	-9,53	-0,94	-1,37
Óxido Nitroso	-14,27	-12,94	-12,35	-1,33	-1,92
Dioxirana	-12,96	-11,52	-10,40	-1,44	-2,56
Peroximetileno	-16,91	-15,17	-14,89	-1,74	-2,02
Ácido Fórmico	-19,65	-17,94	-16,96	-1,71	-2,69
Ozônio	-17,00	-15,22	-14,23	-1,78	-2,77
Canfeno	-26,75	-26,13	-25,95	-0,62	-0,80
Canfenilona	-28,91	-27,77	-27,25	-1,14	-1,66
2,2-ε ^c	-32,66	-31,11	-30,33	-1,55	-2,33
6,6-ε ^d	-33,15	-31,53	-30,70	-1,62	-2,45
Peroxiradical Cíclico	-35,35	-33,57	-32,73	-1,78	-2,62
Ozonídeo Primário	-36,96	-35,60	-34,64	-1,36	-2,32

^a: f = MPW1PW91.

^c: 2,2-ε: 2,2-dimetil- ε-caprolactona-3,6-metileno.

^b: f = mPW1K.

^d: 6,6-ε: 6,6-dimetil- ε-caprolactona-2,5-metileno.

Analisando os valores de $(\Delta_{b4,1}^x)$, observa-se que (em módulo) $(\Delta_{b4,1}^{B3LYP}) > (\Delta_{b4,1}^{MPW1PW91}) > (\Delta_{b4,1}^{mPW1K})$ e que o efeito é ainda dependente do tamanho do sistema, como discutido abaixo.

As colunas referentes aos valores de $(\Delta_{b4,1}^x)$ mostram que, para um mesmo funcional, a sensibilidade ao aumento da base segue uma tendência: de modo geral, conforme o tamanho do sistema aumenta, mais sensível a entalpia será em relação a base. Tais valores mostram ainda que os dados B3LYP são levemente mais sensíveis ao aumento da base que os dados MPW1PW91, estes, por sua vez, mais sensíveis que os dados mPW1K. O aumento da base afeta os valores de entalpias absolutas para todas as moléculas, independentemente da escolha do funcional e recomenda-se a descrição dessa propriedade pela maior base. As duas últimas colunas mostram aleatoriedade em relação ao tamanho do sistema (o que sugere que os diversos funcionais atuam diferentemente sobre os diferentes sistemas moleculares e ambientes químicos de ligação). Além disso, a descrição das entalpias adotando-se os funcionais B3LYP e MPW1PW91 é equivalente considerando um erro de cerca de 1 kcalmol⁻¹ nesta propriedade, mas a troca do funcional B3LYP pelo mPW1K promove (em vários casos) um desvio superior a 2 kcalmol⁻¹. Os menores valores de $(\Delta_f(\Delta_{b4,1}))$ são observados são para o canfeno, -0,62 kcalmol⁻¹ e -0,80 kcalmol⁻¹ (f = MPW1PW91 e f = mPW1K, respectivamente), sugerindo que os funcionais descrevem essa molécula de forma semelhante, e os maiores para o ozônio, -1,78 kcalmol⁻¹ e -2,77 kcalmol⁻¹ (f = MPW1PW91 e f = mPW1K, respectivamente), sugerindo que a eficiência na descrição dessa molécula por cada um dos três funcionais é diferenciada.

6.3.2. Efeito da inclusão de função difusa em base com pequeno espaço de funções de polarização

Nesta seção, verifica-se o efeito do aumento da base, 6-31G(d) → 6-31+G(d,p) (linha “b1” no esquema 5), quantificando primeiro a variação nos valores de entalpia obtidos em função do aumento da base para um dado funcional $(\Delta_{b3,1}^x)$ e, em um segundo momento, considerando também o efeito do funcional $(\Delta_f(\Delta_{b3,1}))$:

$$\Delta_{b3,1}^x = H_{x,B3}^{298,15K} - H_{x,B1}^{298,15K}, \quad x = B3LYP, MPW1PW91 \text{ ou } mPW1K.$$

$$\Delta_f(\Delta_{b3,1}) = \left(H_{B3LYP,B3}^{298,15K} - H_{B3LYP,B1}^{298,15K} \right) - \left(H_{f,B3}^{298,15K} - H_{f,B1}^{298,15K} \right), \quad f = MPW1PW91 \text{ ou } mPW1K.$$

Os resultados para as quantidades ($\Delta_{b3,1}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b3,1})$) são mostrados na **tabela 10**.

Tabela 10 - Valores de ($\Delta_{b3,1}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b3,1})$) (em kcalmol⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.

Molécula	($\Delta_{b3,1}$) ^{B3LYP}	($\Delta_{b3,1}$) ^{MPW1PW91}	($\Delta_{b3,1}$) ^{mPW1K}	($\Delta_f(\Delta_{b3,1})$) ^a	($\Delta_f(\Delta_{b3,1})$) ^b
Óxido Nítrico	-4,61	-3,71	-3,05	-0,90	-1,56
Aldeído Fórmico	-7,03	-5,99	-5,43	-1,04	-1,60
Óxido Nitroso	-7,36	-6,08	-5,19	-1,27	-2,16
Dioxirana	-8,17	-7,34	-5,80	-0,83	-2,37
Peroximetileno	-11,07	-9,41	-9,04	-1,66	-2,03
Ácido Fórmico	-12,66	-11,06	-10,12	-1,60	-2,54
Ozônio	-8,23	-6,76	-5,70	-1,47	-2,53
Canfeno	-21,66	-19,26	-18,35	-2,40	-3,31
Canfenilona	-21,54	-18,90	-17,68	-2,64	-3,86
2,2-ε ^c	-22,82	-19,90	-18,51	-2,92	-4,31
6,6-ε ^d	-23,40	-20,43	-19,00	-2,97	-4,40
Peroxiradical Cíclico	-26,13	-22,94	-21,54	-3,19	-4,59
Ozonídeo Primário	-26,05	-23,00	-21,48	-3,06	-4,57

^a: f = MPW1PW91.

^b: f = mPW1K.

^c: 2,2-ε: 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno.

^d: 6,6-ε: 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno.

Conclusões semelhantes às da seção anterior podem sintetizar o que ocorre com a mudança da base de 6-31G(d) para 6-31+G(d, p): observa-se, em geral, a dependência dos valores de ($\Delta_{b3,1}^x$) com o tamanho do sistema, sendo o efeito da inclusão de funções difusas mais pronunciado em espécies maiores. Também esse efeito se apresenta levemente mais pronunciado com a adoção do funcional B3LYP, e mantém-se a ordem ($\Delta_{b3,1}^{B3LYP}$) > ($\Delta_{b3,1}^{MPW1PW91}$) > ($\Delta_{b3,1}^{mPW1K}$). Com relação à mudança do funcional B3LYP para MP1PW91 ou B3LYP para mPW1K (valores de ($\Delta_f(\Delta_{b3,1})$)), os desvios causados nas entalpias devido a mudança de funcional dado o aumento da base de 6-31G(d) (**B1**) para 6-31+G(d,p) (**B3**), são superiores aos observados para o efeito global de aumento da base, sugerindo que o efeito global não está sendo dominado pela inclusão de funções difusas e ainda, a importância do aumento do espaço de polarização na base para se atingir uma descrição minimamente distinta de cada espécie com os três funcionais.

6.3.3. Efeito da inclusão de funções de polarização com maior momento angular em base com função difusa

A inclusão de funções de polarização, $6-31+G(d,p) \rightarrow 6-31+G(2d,2p)$ (linha “b2” no esquema 5), promove o abaixamento da entalpia nos três funcionais empregados. Esse efeito foi quantificado considerando primeiro a variação nos valores de entalpia obtidos em função do aumento da base para um dado funcional ($\Delta_{b4,3}^x$) e, em um segundo momento, considerando também o efeito do funcional ($\Delta_f(\Delta_{b4,3})$):

$$\Delta_{b4,3}^x = H_{x,B4}^{298,15K} - H_{x,B3}^{298,15K}, \quad x = \text{B3LYP, MPW1PW91 ou mPW1K.}$$

$$\Delta_f(\Delta_{b4,3}) = \left(H_{B3LYP,B4}^{298,15K} - H_{B3LYP,B3}^{298,15K} \right) - \left(H_{f,B4}^{298,15K} - H_{f,B3}^{298,15K} \right), \quad f = \text{MPW1PW91 ou mPW1K.}$$

Na **tabela 11** estão presentes os valores de entalpia para o aumento da base ($\Delta_{b4,3}^x$) e o efeito do funcional ($\Delta_f(\Delta_{b4,3})$). Os valores de ($\Delta_{b4,3}^x$) são todos negativos, mostrando que $H_{x,B3}^{298,15K} > H_{x,B4}^{298,15K}$, para qualquer funcional.

Tabela 11 - Valores de ($\Delta_{b4,3}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b4,3})$) (em kcalmol⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.

Molécula	($\Delta_{b4,3}$) ^{B3LYP}	($\Delta_{b4,3}$) ^{MPW1PW91}	($\Delta_{b4,3}$) ^{mPW1K}	($\Delta_f(\Delta_{b4,3})$) ^a	($\Delta_f(\Delta_{b4,3})$) ^b
Óxido Nítrico	-3,84	-3,80	-4,05	-0,04	0,21
Aldeído Fórmico	-3,87	-3,96	-4,10	0,09	0,23
Óxido Nitroso	-6,91	-6,86	-7,15	-0,05	0,24
Dioxirana	-4,79	-4,18	-4,60	-0,61	-0,19
Peroximetileno	-5,84	-5,76	-5,85	-0,08	0,01
Ácido Fórmico	-6,99	-6,88	-6,84	-0,11	-0,15
Ozônio	-8,77	-8,46	-8,53	-0,31	-0,24
Canfeno	-5,09	-6,87	-7,60	1,78	2,51
Canfenilona	-7,37	-8,87	-9,56	1,50	2,19
2,2- ϵ^c	-9,84	-11,20	-11,82	1,36	1,98
6,6- ϵ^d	-9,75	-11,10	-11,70	1,35	1,95
Peroxiradical Cíclico	-9,22	-10,63	-11,19	1,41	1,97
Ozonídeo Primário	-10,91	-12,60	-13,15	1,69	2,24

^a: f = MPW1PW91.

^b: f = mPW1K.

^c: 2,2- ϵ : 2,2-dimetil- ϵ -caprolactona-3,6-metileno.

^d: 6,6- ϵ : 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno.

A análise dos valores de ΔH na **tabela 11** (em módulo) indica que algumas espécies obedecem a relação $(\Delta_{b4,3}^{mPW1K}) > (\Delta_{b4,3}^{MPW1PW91}) > (\Delta_{b4,3}^{B3LYP})$, sendo essa tendência a mais frequentemente observada. As moléculas dioxirana, ozônio e ácido fórmico mostram, porém, $(\Delta^{B3LYP}) > (\Delta^{mPW1K}) > (\Delta^{MPW1PW91})$, enquanto óxido nítrico, óxido nitroso e peroximetileno seguem a relação $(\Delta_{b4,3}^{mPW1K}) > (\Delta_{b4,3}^{B3LYP}) > (\Delta_{b4,3}^{MPW1PW91})$. Ou seja, não se pode garantir um efeito aparente para o aumento de bases já estendidas com esses funcionais.

6.3.4. Efeito da inclusão de funções de polarização com maior momento angular em base sem função difusa

O aumento da base pela inclusão de funções de polarização, **6-31G(d)** \rightarrow **6-31G(2d,2p)** (linha “c1” no esquema 5), promove o abaixamento de energia nos três funcionais empregados. Ou seja, $H_{x,B1}^{298,15K} > H_{x,B2}^{298,15K}$ para qualquer funcional. Esse efeito foi quantificado considerando primeiro a variação nos valores de entalpia obtidos em função do aumento da base para um dado funcional ($\Delta_{b1,2}^x$) e, em um segundo momento, considerando também o efeito do funcional ($\Delta_f(\Delta_{b1,2})$):

$$\Delta_{b2,1}^x = H_{x,B1}^{298,15K} - H_{x,B2}^{298,15K}, \quad x = B3LYP, MPW1PW91 \text{ ou } mPW1K.$$

$$\Delta_f(\Delta_{b2,1}) = \left(H_{B3LYP,B2}^{298,15K} - H_{B3LYP,B1}^{298,15K} \right) - \left(H_{f,B2}^{298,15K} - H_{f,B1}^{298,15K} \right), \quad f = MPW1PW91 \text{ ou } mPW1K.$$

A **tabela 12** contem os valores de entalpia calculados para cada funcional com as bases **B1** e **B2** ($\Delta_{b2,1}^x$) e o efeito do funcional ($\Delta_f(\Delta_{b2,1})$). O funcional B3LYP possui maior sensibilidade, sendo a tendência que $(\Delta_{b2,1}^{mPW1K}) > (\Delta_{b2,1}^{MPW1PW91}) > (\Delta_{b2,1}^{B3LYP})$ é a mais observada. A molécula dioxirana possui $(\Delta_{b2,1}^{B3LYP}) > (\Delta_{b2,1}^{MPW1PW91}) > (\Delta_{b2,1}^{mPW1K})$ enquanto ozônio segue a ordem $(\Delta_{b2,1}^{mPW1K}) > (\Delta_{b2,1}^{B3LYP}) > (\Delta_{b2,1}^{B3LYP})$. Tais observações indicam que o aumento do espaço de polarização não mostra a dependência com o tamanho do sistema, como nos casos anteriores, e deve ser analisado caso a caso.-

Com relação aos valores de ($\Delta_{b2,1}^x$) e ($\Delta_f(\Delta_{b2,1})$), de maneira geral, não se observa dependência com o aumento do sistema. Isto indica aleatoriedade nas análises que levam em conta o aumento da base e na diferença deste aumento entre os funcionais.

Tabela 12 - Valores de $(\Delta_{b2,1}^x)$ e $(\Delta_f(\Delta_{b2,1}))$, (em kcalmol⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.

Molécula	$(\Delta_{b2,1})^{B3LYP}$	$(\Delta_{b2,1})^{MPW1PW91}$	$(\Delta_{b2,1})^{mPW1K}$	$(\Delta_f(\Delta_{b2,1}))^a$	$(\Delta_f(\Delta_{b2,1}))^b$
Óxido Nítrico	-3,65	-3,73	-4,65	0,08	1,00
Aldéido Fórmico	-4,68	-4,85	-5,09	0,17	0,41
Óxido Nitroso	-6,74	-6,78	-7,16	0,04	0,42
Dioxirana	-8,17	-7,34	-5,80	-0,83	-2,37
Peroximetileno	-7,30	-7,31	-7,37	0,01	0,07
Ácido Fórmico	-9,89	-9,99	-10,19	0,10	0,30
Ozônio	-8,68	-8,53	-8,70	-0,14	0,02
Canfeno	-19,84	-20,68	-21,58	0,84	1,74
Canfenilona	-19,51	-20,23	-21,06	0,72	1,55
2,2-ε ^c	-21,47	-22,14	-22,93	0,67	1,46
6,6-ε ^d	-21,44	-22,09	-22,88	0,65	1,44
Peroxiradical Cíclico	-21,85	-22,55	-23,32	0,69	1,47
Ozonídeo Primário	-25,79	-26,78	-28,26	0,99	2,46

^a: f = MPW1PW91

^b: f = mPW1K

^c: 2,2-ε: 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno.

^d: 6,6-ε: 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno.

6.3.5. Efeito da inclusão de função difusa em base com funções de alto momento angular

A mudança da base por inclusão de funções difusas, **6-31G(2d,2p) → 6-31+G(2d,2p)** (linha “c2” no Esquema 5), promove abaixamento da entalpia nos três funcionais empregados. Esse efeito será quantificado primeiro observando a variação nos valores de entalpia obtidos em função do aumento da base para um dado funcional ($\Delta_{b4,2}^x$) e, em um segundo momento, considerando também o efeito do funcional ($\Delta_f(\Delta_{b4,2})$):

$$\Delta_{b4,2}^x = H_{x,B4}^{298,15K} - H_{x,B2}^{298,15K}, \quad x = B3LYP, MPW1PW91 \text{ ou } mPW1K.$$

$$\Delta_f(\Delta_{b4,2}) = \left(H_{B3LYP,B4}^{298,15K} - H_{B3LYP,B2}^{298,15K} \right) - \left(H_{f,B4}^{298,15K} - H_{f,B2}^{298,15K} \right), \quad f = MPW1PW91 \text{ ou } mPW1K.$$

Os resultados para as quantidades $(\Delta_{b4,2}^x)$ e $(\Delta_f(\Delta_{b4,2}))$ são mostrados na **tabela 13**. Observa-se que todas as diferenças $(\Delta_{b4,2}^x)$ calculadas são negativas, indicando que

$$H_{x,B2}^{298,15K} > H_{x,B4}^{298,15K} .$$

Tabela 13 - Valores de $(\Delta_{b4,2}^x)$ e $(\Delta_f(\Delta_{b4,2}))$ (em kcalmol⁻¹) para as espécies propostas no modelo químico.

Molécula	$(\Delta_{b4,2})^{B3LYP}$	$(\Delta_{b4,2})^{MPW1PW91}$	$(\Delta_{b4,2})^{mPW1K}$	$(\Delta_f(\Delta_{b4,2}))^a$	$(\Delta_f(\Delta_{b4,2}))^b$
Óxido Nítrico	-4,80	-3,79	-2,45	-1,01	-2,35
Aldeído Fórmico	-6,22	-5,11	-4,44	-1,11	-1,78
Óxido Nitroso	-7,53	-6,16	-5,19	-1,37	-2,34
Dioxirana	-7,04	-5,47	-4,36	-1,57	-2,68
Peroximetileno	-9,61	-7,86	-7,52	-1,75	-2,09
Ácido Fórmico	-9,76	-7,95	-6,77	-1,81	-2,99
Ozônio	-8,33	-6,69	-5,53	-1,64	-2,80
Canfeno	-6,91	-5,45	-4,37	-1,46	-2,54
Canfenilona	-9,40	-7,54	-6,19	-1,86	-3,21
2,2-ε ^c	-11,19	-8,97	-7,40	-2,22	-3,79
6,6-ε ^d	-11,71	-9,44	-7,82	-2,27	-3,89
Peroxiradical Cíclico	-13,49	-11,03	-9,41	-2,46	-4,08
Ozonídeo Primário	-11,17	-8,82	-6,38	-2,35	-4,79

^a: f = MPW1PW91

^b: f=mPW1K

^c: 2,2-ε: 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno.

^d: 6,6-ε: 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno.

Os valores de entalpia para cada funcional, na **tabela 13**, seguem a tendência:

$$\left| H_{B3LYP,B4}^{298,15K} - H_{B3LYP,B2}^{298,15K} \right| > \left| H_{MPW1PW91,B4}^{298,15K} - H_{MPW1PW91,B2}^{298,15K} \right| > \left| H_{mPW1K,B4}^{298,15K} - H_{mPW1K,B2}^{298,15K} \right| , \text{ o que}$$

mostra que o funcional B3LYP possui maior sensibilidade à inclusão de função difusa, em comparação aos funcionais MPW1PW91 e mPW1K, sendo este último aquele que se mostrou mais indiferente.

A análise de valores obtidos, considerando um mesmo funcional, mostra fraca tendência dos abaixamentos de entalpia, $(\Delta_{b4,2}^x)$, em relação ao tamanho. Ou seja, o tamanho dos sistemas não está diretamente relacionado com a sensibilidade da entalpia frente a base, em cada funcional. As colunas referentes às diferenças entre as entalpias calculadas como emprego do funcional B3LYP e com os funcionais MPW1PW91 e mPW1K, valores de $(\Delta_f(\Delta_{b4,2}))$, mostram valores aleatórios em relação ao tamanho e individualmenmte mais próximos aos obtidos na seção 6.3.1, corroborando a hipótese anterior de que para a descrição

individual de cada espécie pelos funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, a base deve conter minimamente o espaço de polarização estendido e funções difusas, simultaneamente.

6.4. Considerações acerca de Equilíbrio

Com base nos diagramas de energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas das moléculas, perfis entálpicos para as 10 etapas que compõem o mecanismo de ozonólise proposto podem ser observados (**Figuras 27 – 36**). As tendências (em módulo) discutidas nas páginas anteriores para as moléculas do mecanismo, frente aos funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, também serão utilizadas como critério de avaliação.

A tendência de ΔH observada para a **Etapa 1** ($\Delta H^{B3LYP} < \Delta H^{MPW1PW91} < \Delta H^{mPW1K}$) é predominante no mecanismo proposto, salvo os casos das **Etapas 2, 6 e 7** ($\Delta H^{mPW1K} < \Delta H^{MPW1PW91} < \Delta H^{B3LYP}$) e da **Etapa 8** ($\Delta H^{B3LYP} < \Delta H^{mPW1K} < \Delta H^{MPW1PW91}$).

Para as Etapas 1, 3, 4, 5, 8, 9 e 10 as diferenças de entalpia obtidas com o funcional B3LYP são sempre menores (em módulo) que as obtidas com os funcionais MPW1PW91 e mPW1K. Isso se deve em função do maior abaixamento relativo de energia (em módulo) do(s) reagente(s) em relação ao(s) produto(s) ($\Delta H^{Reagentes} > \Delta H^{Produtos}$). As Etapas 2, 6 e 7 possuem comportamentos contrários: o maior abaixamento relativo (em módulo) é proveniente do(s) produto(s), e não do(s) reagente(s) ($\Delta H^{Produtos} > \Delta H^{Reagentes}$).

O efeito do funcional pode ser expresso em função das diferenças entre produtos e reagentes de dois diferentes funcionais. Este efeito será avaliado tomando como padrão de comparação o funcional B3LYP (Δ_{B3LYP}), com relação aos funcionais MPW1PW91 e mPW1K (Δ_f):

$$\Delta_{B3LYP} = (H_{B3LYPprod,B}^{298,15K} - H_{B3LYPreag,B}^{298,15K}), B = B1, B2, B3 \text{ ou } B4.$$

$$\Delta_f(\Delta_{B3LYP}) = (H_{B3LYPprod,B}^{298,15K} - H_{B3LYPreag,B}^{298,15K}) - (H_{fprod,B}^{298,15K} - H_{freg,B}^{298,15K}), f = MPW1PW91 \text{ ou } mPW1K.$$

Os perfis observados na descrição da entalpia de reação com o emprego dos três funcionais são significativos na maioria dos casos e podem ser encontrados na **tabela 14**. As diferenças (em módulo) entre os resultados B3LYP e MPW1PW91 ($\Delta_{mpw1pw91}(\Delta_{B3LYP})$) são menores que as diferenças entre B3LYP e mPW1K ($\Delta_{mpw1k}(\Delta_{B3LYP})$). Existem valores

positivos e negativos, indicando que $(H_{B3LYPprod,B}^{298,15K} - H_{B3LYPreag,B}^{298,15K}) > (H_{fprod,B}^{298,15K} - H_{freag,B}^{298,15K})$ e $(H_{B3LYPprod,B}^{298,15K} - H_{B3LYPreag,B}^{298,15K}) < (H_{fprod,B}^{298,15K} - H_{freag,B}^{298,15K})$, respectivamente.

Para a maioria das etapas o efeito de inclusão de função difusa (B1 \rightarrow B3 e B2 \rightarrow B4) é mais pronunciado que o aumento de funções de polarização. Ou seja, a entalpia é mais sensível a inclusão de função difusa. Existem correlações entre os valores (em módulo) para as diferentes bases dentro do mesmo parâmetro de comparação. Isto indica que $\Delta_{mpw1pw91}(\Delta_{B3LYP})$ e $\Delta_{mpw1k}(\Delta_{B3LYP})$ apontam a mesma tendência, pois quaisquer que sejam as bases as diferenças não são maiores que 1,5 kcalmol⁻¹.

Tabela 14 - Valores de $\Delta_f(\Delta_{B3LYP})$ (em kcalmol⁻¹) para as etapas presentes no modelo químico analisadas em diferentes bases^a.

Etapas	$\Delta_f(\Delta_{B3LYP})^b$				$\Delta_f(\Delta_{B3LYP})^c$			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
1	6,36	6,65	7,18	7,40	16,27	16,97	17,53	17,51
2	-7,08	-7,33	-8,33	-8,59	-12,03	-12,88	-13,35	-13,40
3	3,38	3,51	4,22	3,68	7,92	7,98	7,58	7,39
4	3,27	3,37	3,34	3,30	10,34	10,57	9,83	9,67
5	2,39	2,51	2,65	2,80	3,21	2,96	3,04	3,29
6	-0,98	-0,99	-1,57	-0,88	-4,72	-5,01	-4,55	-4,10
7	-7,19	-7,31	-8,35	-8,54	-10,21	-10,79	-11,83	-11,87
8	2,50	2,49	2,68	2,75	1,38	0,87	1,51	1,76
9	1,09	1,06	1,36	1,31	5,81	5,79	6,09	6,09
10	0,89	0,85	1,11	1,04	5,62	5,59	5,81	5,78

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: f = MPW1PW91

^c: f = mPW1K

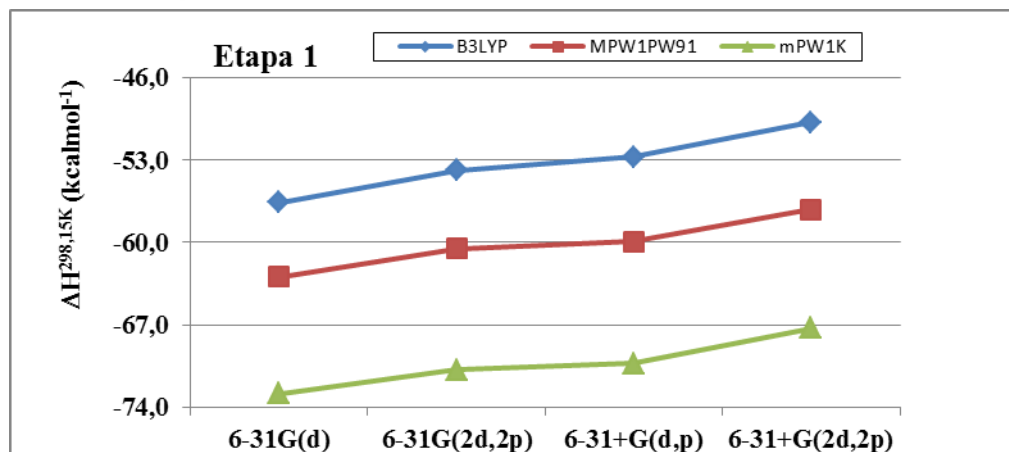
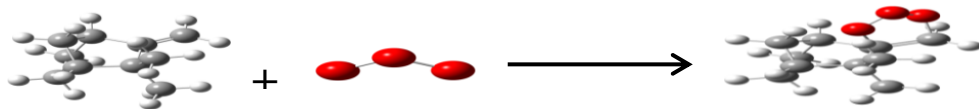


Figura 27 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 1 em diferentes bases e funcionais.

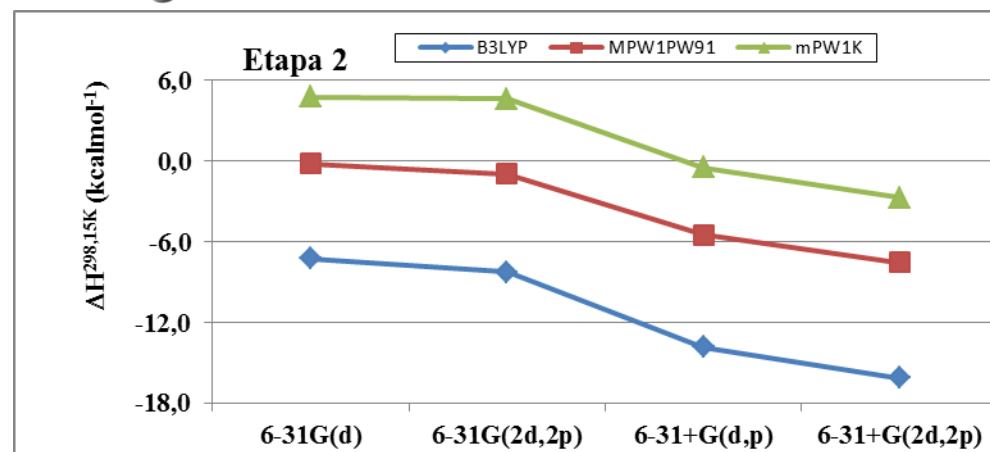
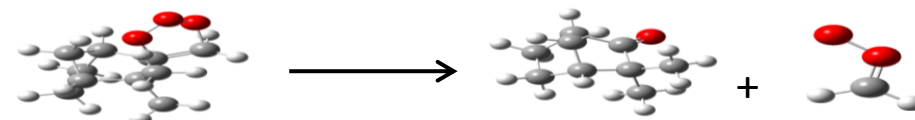


Figura 28 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 2 em diferentes bases e funcionais.

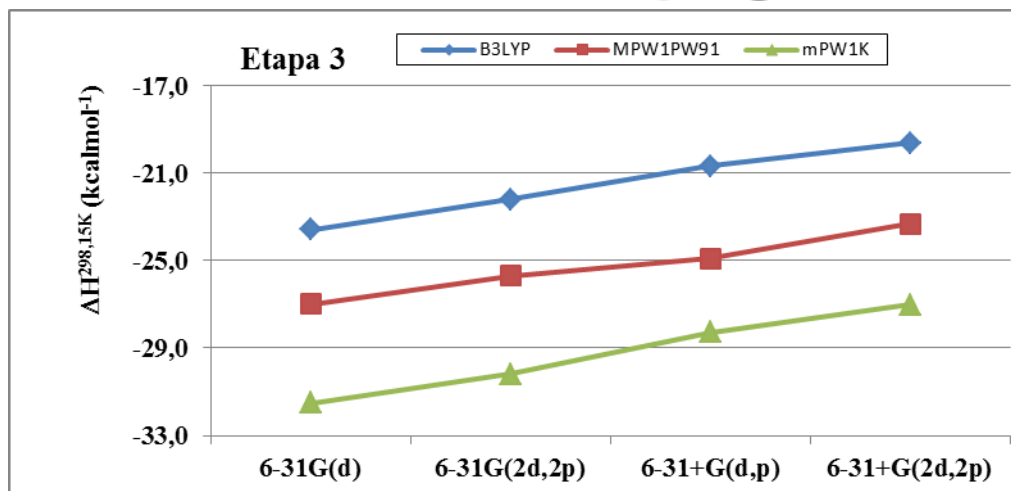


Figura 29 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 3 em diferentes bases e funcionais.

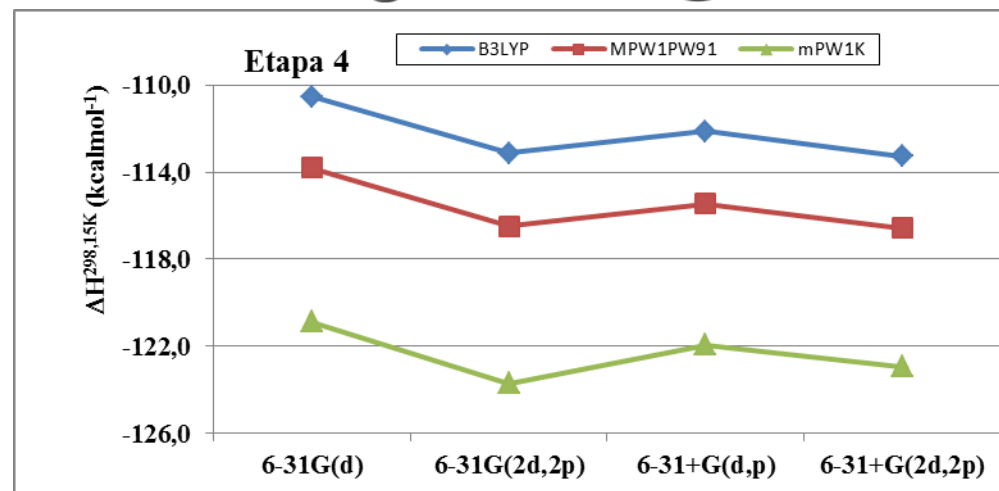
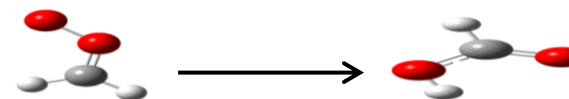


Figura 30 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 4 em diferentes bases e funcionais.

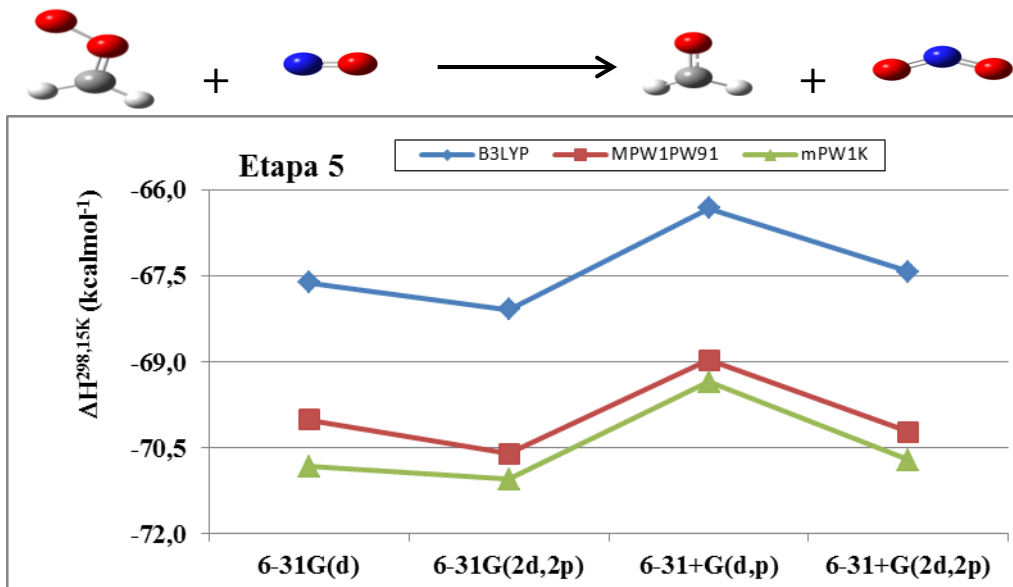


Figura 31 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 5 em diferentes bases e funcionais.

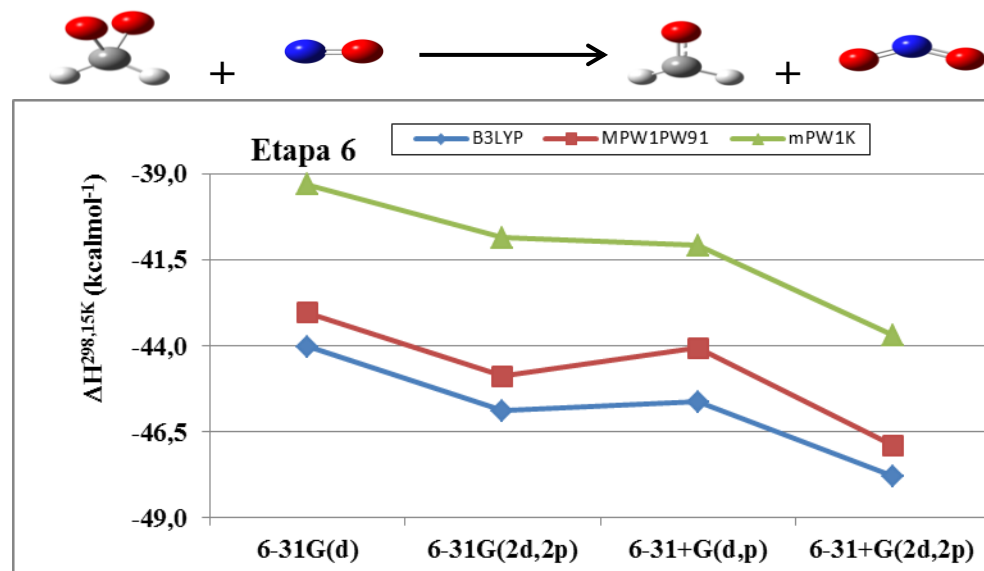


Figura 32 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 6 em diferentes bases e funcionais.

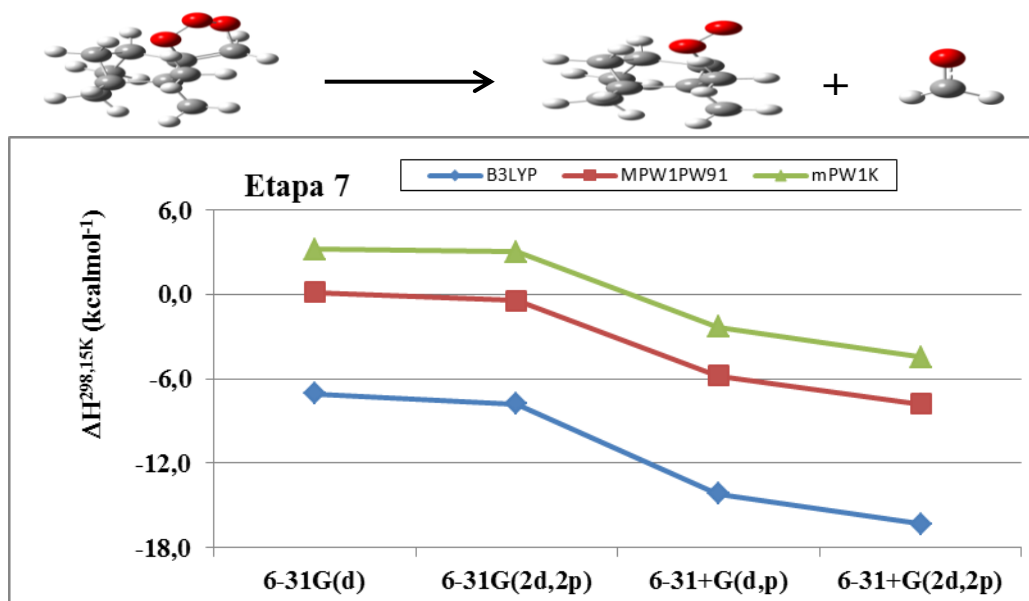


Figura 33 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 7 em diferentes bases e funcionais.

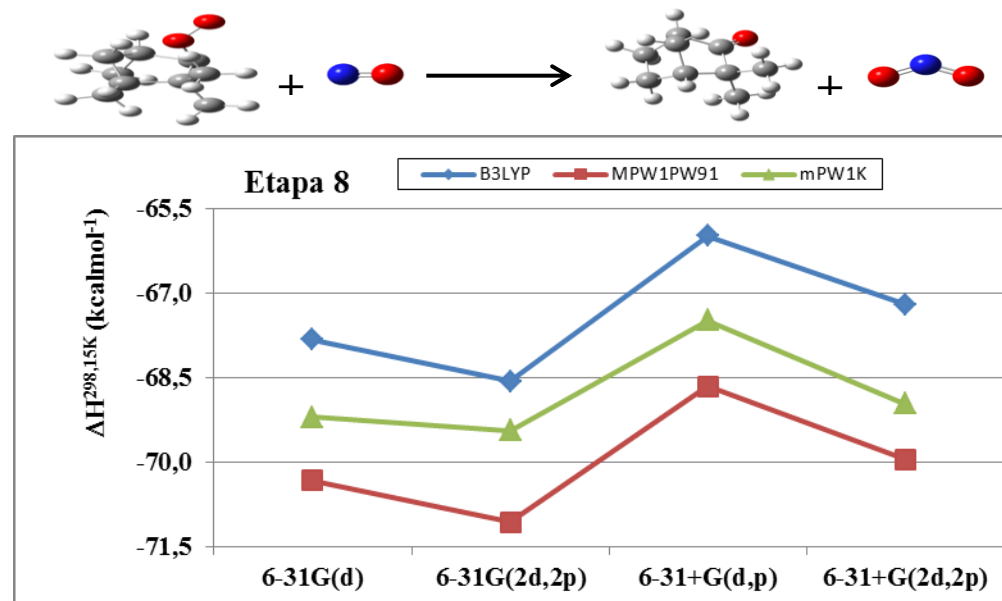


Figura 34 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 8 em diferentes bases e funcionais.

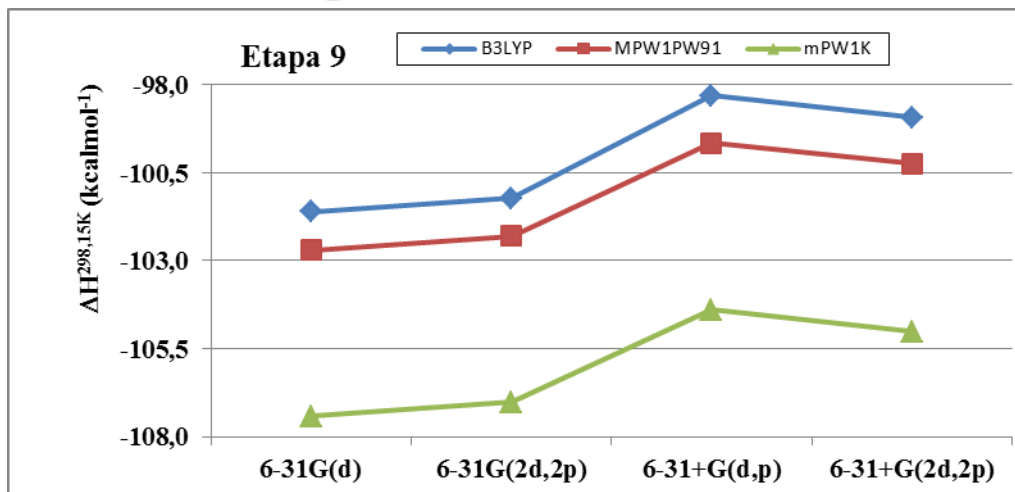
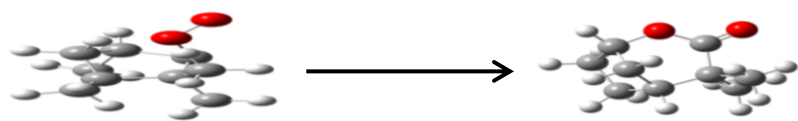


Figura 35 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 9 em diferentes bases e funcionais.

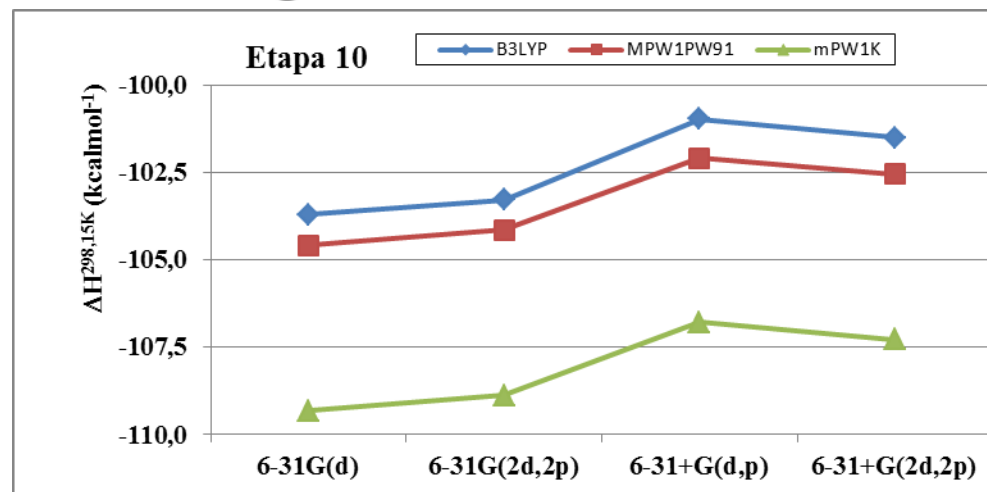


Figura 36 - Entalpias (energias eletrônicas somadas às contribuições entálpicas, em kcalmol⁻¹) para a etapa 10 em diferentes bases e funcionais.

6.5. Energias Eletrônicas somadas às Contribuições Térmicas de Gibbs

JAY e STIEGLITZ (1989) afirmam que a reação de ozonólise do canfeno em fase gasosa resulta em uma mistura de produtos na proporção de 50:50 de canfenilona e 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno. Entre os compostos carbonilados de alto peso molecular que estão presentes no mecanismo proposto encontram-se canfenilona (etapas 2 e 8), 2,2-dimetil- ϵ -caprolactona-3,6-metileno (etapa 9) e 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno (etapa 10).

As etapas importantes para a análise termodinâmica da composição de equilíbrio são aquelas que, de acordo com o artigo mencionado, envolvem a canfenilona e 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno. Isso indica que 2,2-dimetil- ϵ -caprolactona-3,6-metileno não é favorecida termodinamicamente (considera-se este produto com 0% de rendimento), limitando a participação da etapa 9 nesta avaliação. A canfenilona formada na etapa 8 também pode ser considerada com rendimento nulo, visto que o rendimento dos caminhos reacionais originados da etapa 7 favorece o equilíbrio termodinâmico para a 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno.

Sendo assim, as etapas importantes para a avaliação do equilíbrio do mecanismo são as etapas 2 e 7. As moléculas envolvidas são ozonídeo primário, canfenilona, formaldeído, peroximetileno e peroxiradical cíclico. Os valores de energia livre de Gibbs e energia eletrônica, na base 6-31+G(2d,2p) (**B4**) e com correção de energia (*Single point*) na base 6-311++G(2d,2p) (**B5**) estão representados na **tabela 15**.

Tabela 15 - Valores de energia eletrônica (E, hartrees) e energia livre de Gibbs (G, hartrees) para as moléculas envolvidas nas etapas 2 e 7.

Funcionais	Base	Propriedade	Canfenilona	Peroxiradical Cíclico	Ozonídeo Primário	Aldeído Fórmico	Peroximetileno
B3LYP	B4 ^a	E	-426,65254	-501,73821	-616,23449	-114,51757	-189,60359
mPW1K			-426,55735	-501,60293	-616,07054	-114,46931	-189,51275
B3LYP	B4 ^a	G	-426,47293	-501,55694	-616,02036	-114,51203	-189,59652
mPW1K			-426,37113	-501,41482	-615,84750	-114,46279	-189,50445
B3LYP	B5 ^b	E	-426,74070	-501,84564	-616,36927	-114,54516	-189,65027
mPW1K	B5 ^c		-426,63628	-501,70121	-616,19549	-114,49535	-189,55750
B3LYP	B5 ^b	G ^d	-426,56108	-501,66437	-616,15513	-114,53962	-189,64320
mPW1K	B5 ^c		-426,45006	-501,51310	-615,97245	-114,48883	-189,54921

^a: B4: 6-31+G(2d,2p).

^b: B5: B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-31+G(2d,2p).

^c: B5: mPW1K/6-311++G(2d,2p)//mPW1K/6-31+G(2d,2p).

^d: G: G^{298,15K} após correção Funcional/B5// Funcional /B4, onde Funcional = B3LYP ou mPW1K .

De posse da energia eletrônica e energia livre de Gibbs é possível calcular $\Delta G_{298,15K}^{\circ}$, constante de equilíbrio e rendimento (%) para as etapas 2 e 7. Tais valores estão presentes na **tabela 16**. As proporções discutidas nos próximos parágrafos referem-se à canfenilona e 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno.

Os valores de energia livre de Gibbs padrão com os funcionais B3LYP e mPW1K na base 6-31+G(2d,2p) para as mesmas etapas forneceram proporções 62:38 e 11:89, respectivamente. Corrigindo a energia eletrônica com o mesmo funcional e base 6-311++G(2d,2p), a proporção muda significativamente para 58:42 e 6:94.

Dos possíveis caminhos reacionais do peroxiradical cíclico formado na etapa 7 o caminho termodinâmico favorecido (cerca de 100%) é o da formação da 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno (etapa 10). Sendo assim, pelos cálculos B3LYP/B5//B3LYP/B4 é possível sugerir que em condições de equilíbrio 58% de canfenilona e 42% de 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno sejam observados como produtos da ozonólise do canfeno em fase gasosa, em comparação com a literatura, 50:50 (JAY, STIEGLITZ, 1989).

O funcional mPW1K mostrou-se extremamente ineficaz para o cálculo da composição de equilíbrio, sendo que a correção da energia eletrônica com a base B5 diminuiu a acurácia e a confiabilidade dos resultados. O funcional B3LYP apresentou resultados satisfatórios, e o uso da base B5 contribuiu com uma melhoria de 4% para proporção final de equilíbrio.

Tabela 16 - Valores de energia livre de Gibbs (ΔG , kcalmol⁻¹), constante de equilíbrio (Keq) e rendimento (%) para as Etapas 2 e 7. Valores de energia livre de Gibbs e rendimentos em percentagem.

Funcionais	Base	ΔG_2	ΔG_7	Keq ₂	Keq ₇	Keq ₂ / Keq ₇	Molécula	%
B3LYP	B4 ^a	-30,80	-30,51	3,81x10 ⁺²²	2,31x10 ⁺²²	1,65x10 ⁰	Canfenilona	62
							6,6- ϵ ^d	38
mPW1K	B4 ^a	-17,62	-18,89	8,31x10 ⁺¹²	7,04x10 ⁺¹³	1,18x10 ⁻¹	Canfenilona	11
							6,6- ϵ ^d	89
B3LYP	B5 ^b	-30,84	-30,66	4,05 x10 ⁺²²	3,00 x10 ⁺²²	1,35x10 ⁰	Canfenilona	58
							6,6- ϵ ^d	42
mPW1K	B5 ^c	-16,83	-18,50	2,17x10 ⁺¹²	3,66x10 ⁺¹³	5,95x10 ⁻²	Canfenilona	6
							6,6- ϵ ^d	94

^a: B4: 6-31+G(2d,2p)

^b: B5: correção da energia eletrônica com B3LYP/6-31++G(2d,2p) sobre B3LYP/B4.

^c: B5: correção da energia eletrônica com mPW1K/6-31++G(2d,2p) sobre mPW1K/B4.

^d: 6,6- ϵ : 6-6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno.

6.6. Conclusões Parciais 2

Os perfis entálpicos sugerem reações altamente exotérmicas para as etapas individuais do modelo de ozonólise proposto para o canfeno, sendo que os valores (em módulo) são relativamente altos. O processo global (considerando o ácido fórmico e a canfenilona como estados finais) apresenta $\Delta H^{298,15K} = -179,18 \text{ kcalmol}^{-1}$, $-181,29 \text{ kcalmol}^{-1}$ e $-192,96 \text{ kcalmol}^{-1}$ nos funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, respectivamente, e base 6-31+G(2d,2p). Os valores obtidos com essa base foram escolhidos como os melhores valores para ΔH , uma vez que a base 6-31+G(2d,2p) se mostrou a mais eficiente para as descrições de propriedades geométricas, termodinâmicas e cinéticas entre as bases adotadas neste trabalho.

Analogamente, o modelo global apresenta valores de $\Delta G_{298,15K}^{\circ} = -179,90 \text{ kcalmol}^{-1}$, $-182,04 \text{ kcalmol}^{-1}$ e $-193,72 \text{ kcalmol}^{-1}$, calculados com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, respectivamente. Tais valores validam o mecanismo proposto de oxidação do canfeno como sendo espontâneo, sugerindo a formação de espécies estáveis.

O funcional B3LYP mostrou maior sensibilidade para a diferença de entalpia frente à análise das diferentes bases e funcionais empregados. A ordem $(\Delta H^{B3LYP}) < (\Delta H^{mPW1K}) < (\Delta H^{MPW1PW91})$ foi observada em todos os efeitos analisados para o aumento de base, exceto para a mudança **6-31+G(d,p) \rightarrow 6-31+G(2d,2p)**.

Comparando os valores de entalpia obtidos com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, observa-se que os valores B3LYP são, em módulo, os menores valores para a etapa 1, variando entre -49 e -57 kcalmol^{-1} . De fato, dados termoquímicos para o ataque eletrofílico do ozônio a duplas ligações em fase gasosa apresentam valores típicos $200 - 250 \text{ kJmol}^{-1}$ ($48 - 59 \text{ kcalmol}^{-1}$) (JOHNSON, MARSTON, 2008).

Com relação à descrição mínima necessária para o estudo do modelo químico do canfeno recomenda-se a descrição da entalpia pela maior base (6-31+G(2d,2p, B4)) uma vez que essa base vem fornecendo os valores para propriedades moleculares, estruturais e termodinâmicos mais satisfatórios no conjunto de resultados deste trabalho.

A aplicação do funcional B3LYP para cálculos de energia livre de Gibbs e previsão da composição do sistema no equilíbrio (298,15K e 1 bar) mostrou-se satisfatória. A correção da energia eletrônica através dos cálculos B3LYP/B5//B3LYP/B4 resultou numa melhoria de 4% com relação ao cálculo realizado sobre a estrutura previamente otimizada. Com isso, nossos cálculos sugerem uma mistura com proporção 58:42 de canfenilona e 6,6-dimetil- ϵ -

caprolactona-2,5-metileno, respectivamente, em bom acordo com o dado disponível na literatura (50:50) (JAY, K., STIEGLITZ, L., 1989).

O funcional mPW1K mostrou-se extremamente ineficaz para o cálculo das propriedades termoquímicas e da composição do sistema no equilíbrio. O aumento da base não foi acompanhado do aumento de qualidade dos resultados, mostrando que a baixa eficiência deste funcional na previsão de propriedades termoquímicas é independente da base adotada.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO 3

7.1. Cinética da Ozonólise do Canfeno

A primeira etapa do modelo químico de oxidação do canfeno por ozônio compreende o ataque eletrofílico à dupla ligação. Foi demonstrado que essa reação é altamente exotérmica, com $\Delta H^{298,15K} = -49,8 \text{ kcalmol}^{-1}$ (em nível DFT/B3LYP/6-31+G(2d,2p)). Ainda que o modelo global seja complexo e etapas posteriores venham contribuir para a evolução temporal das espécies envolvidas, a cinética de consumo do canfeno devido à reação com ozônio será obviamente descrita pela primeira etapa e, por isso, ela é a etapa importante para a descrição de parâmetros cinéticos de interesse em Química Atmosférica como coeficientes de velocidade bimoleculares no limite de alta pressão e tempos de meia-vida. Além disso, supondo que o conteúdo energético seja acumulado no ozonídeo, produto primário da etapa de ozonólise, sua decomposição será rápida do ponto de vista das reações unimoleculares, tornando a etapa 1 a limitante dentro do modelo. Nesta hipótese, a etapa 1 também será a mais importante no modelo químico, uma vez que as etapas posteriores são rápidas, comparadas a primeira, que limita a velocidade do processo global.

Assumindo essas hipóteses, a ozonólise do canfeno foi tratada por métodos teóricos, em nível DFT adotando os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1, B2, B3 e B4 (seguindo a mesma notação usada no capítulo anterior). Nessa abordagem, primeiramente foram localizados os pontos de sela que conectam reagentes (canfeno e ozônio) ao produto (ozonídeo) através de um caminho de menor energia e, em uma segunda etapa, outros aspectos relacionados à superfície de energia potencial foram investigados como a participação de intermediários pré-barreira e a localização variacional do estado de transição, finalizando com a determinação dos coeficientes de velocidade, que aparecem como o objetivo principal deste capítulo e do capítulo 8.

Para fins de visualização e comparação, os estados estacionários envolvidos na reação de ozonólise do canfeno (reagentes, ponto de sela e produto) são mostrados na **figura 37**. Destaca-se que essas estruturas são boas representações das geometrias otimizadas obtidas com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1-B4. Encontra-se presente também na mesma figura a definição de cada principal distância e ângulo de ligação para

canfeno, ozônio, ponto de sela e ozonídeo primário, usadas para a discussão da dinâmica da ozonólise.

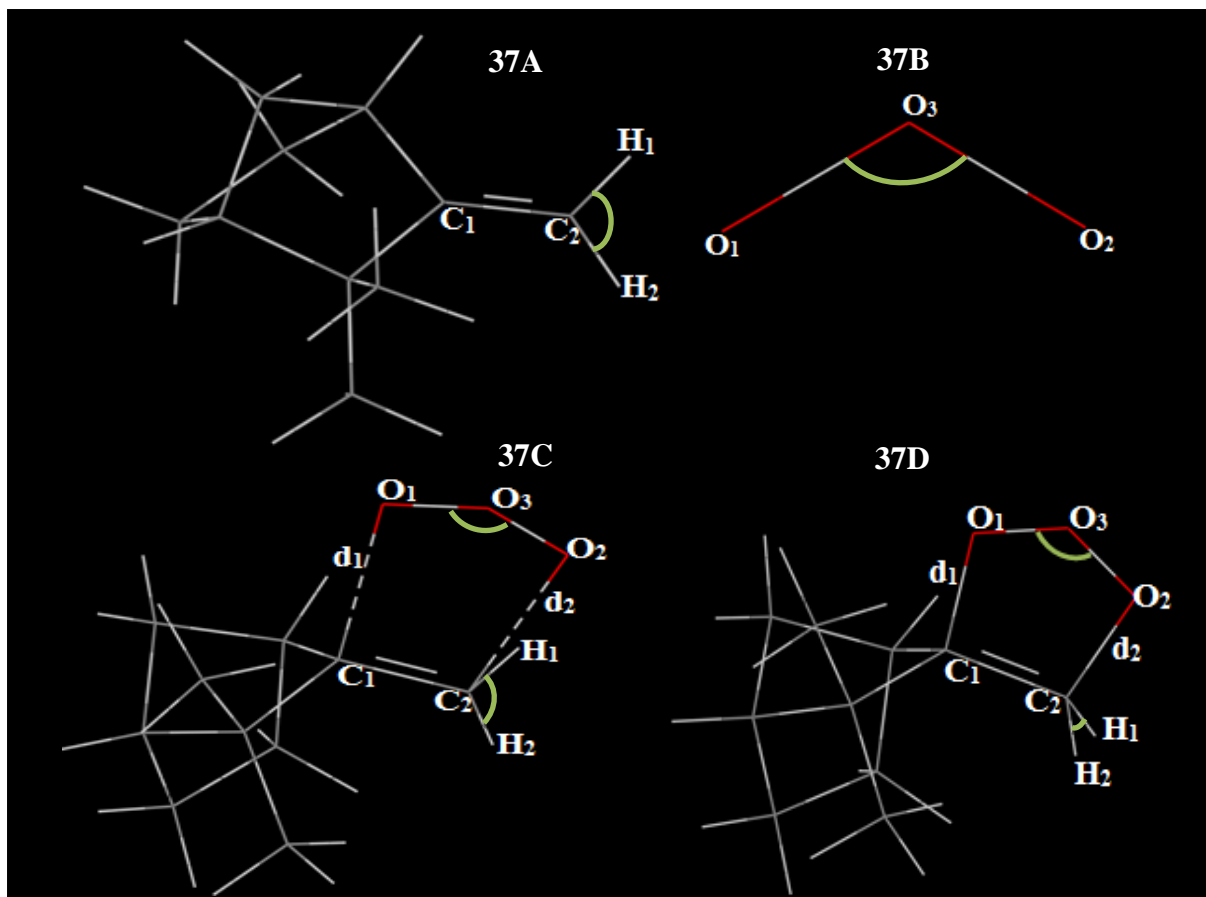


Figura 37 - Estados estacionários envolvidos na reação de ozonólise do canfeno. 37 A: canfeno; 37B: ozônio; 37C: ponto de sela e 37D: ozonídeo primário.

7.2. Parâmetros Geométricos e Frequências Vibracionais do Ponto de Sela

As propriedades geométricas mais importantes dos pontos estacionários envolvidos na reação de ozonólise do canfeno com os funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases B1-B4 estão presentes na **tabela 17**. Cálculos de frequência vibracional foram usados para validar o procedimento de otimização de geometria. Cada estado de transição possui apenas uma frequência vibracional imaginária.

Para o funcional B3LYP e base B4, a distância de ligação entre os dois átomos de carbono da dupla ligação C_1C_2 (1,332 angstroms) aumenta 0,047 e 0,226 angstroms no estado de transição e no ozonídeo primário, respectivamente, em relação a essa distância

interatômica no canfeno. As distâncias d_1 e d_2 (O_3 -canfeno) para as duas ligações em formação no estado de transição são 2,426 e 2,152 angstroms, enquanto no ozonídeo primário as distâncias (formadas) são 1,447 e 1,421 angstroms. A diminuição destas distâncias indica aproximação do ozônio ao canfeno e formação do produto. O ângulo de ligação $O_1O_3O_2$ ($118,16^\circ$, no ozônio) diminui em $6,07^\circ$ e $17,09^\circ$ no estado de transição e no ozonídeo primário, respectivamente. O diedro $C_1C_2H_1H_2$, formado entre os átomos de carbono da dupla ligação e os átomos de hidrogênio terminais ($179,96^\circ$ no canfeno) diminui em $17,10^\circ$ e $53,49^\circ$ graus no estado de transição e no ozonídeo primário, respectivamente.

Estas variações nas propriedades geométricas sugerem a formação do ciclo $C_1O_1O_3O_2C_2$ ao longo do caminho de reação. A adição de ozônio à dupla ligação perturba os hidrogênios terminais, causando um leve deslocamento do plano da ligação C_1C_2 (mostrado na variação do ângulo diedro $C_1C_2H_1H_2$). Outro ponto de sela para a reação de ozonólise do canfeno foi localizado (considerando a adição por baixo do plano que contém os átomos $C_1C_2H_1H_2$). Entretanto, este ponto de sela não será considerado, pois ele contribui menos de 1% para a cinética da reação global. As mudanças observadas nas propriedades geométricas calculadas em nível B3LYP/B4 também se aplicam a outros níveis de teoria e bases empregados, com as mesmas interpretações qualitativas, sendo os dados quantitativos apresentados na **tabela 17**.

Tabela 17 - Distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) para o ozônio, canfeno, ponto de sela e ozonídeo primário em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a.

	Canfeno											
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
$d_{C_1C_2}$ (Å)	1,333	1,329	1,335	1,332	1,330	1,327	1,333	1,330	1,324	1,320	1,326	1,323
$\Delta H_1C_2H_2$ (°)	116,23	116,46	116,48	116,47	116,40	116,62	116,66	116,65	116,49	116,73	116,78	116,76
$\Delta C_1C_2H_1H_2$ (°)	179,96	179,93	179,97	179,96	179,96	179,94	179,99	179,96	179,97	179,95	179,99	179,97
	Ozônio											
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
$d_{O_1O_3}$ (Å)	1,264	1,256	1,263	1,255	1,248	1,241	1,247	1,221	1,229	1,222	1,228	1,221
$d_{O_2O_3}$ (Å)	1,264	1,256	1,263	1,255	1,248	1,241	1,247	1,241	1,229	1,222	1,228	1,221
$\Delta O_1O_3O_2$ (°)	117,92	117,87	118,14	118,16	118,02	117,96	118,25	118,26	118,22	118,15	118,44	118,45
	Ponto de sela											
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
$d_{C_1C_2}$ (Å)	1,375	1,375	1,380	1,379	1,367	1,367	1,370	1,370	1,360	1,359	1,362	1,361
$\Delta H_1C_2H_2$ (°)	116,38	116,53	116,62	116,54	116,55	116,70	116,81	116,72	116,61	116,76	116,88	116,79
$\Delta C_1C_2H_1H_2$ (°)	164,06	163,45	163,41	162,86	166,14	165,32	165,66	164,72	166,66	165,88	166,50	165,65
$d_{O_1O_3}$ (Å)	1,298	1,293	1,300	1,294	1,277	1,272	1,279	1,272	1,257	1,251	1,257	1,251
$d_{O_2O_3}$ (Å)	1,296	1,291	1,300	1,295	1,275	1,270	1,278	1,272	1,253	1,248	1,256	1,250
$\Delta O_1O_3O_2$ (°)	112,49	112,25	112,20	112,09	113,23	112,97	112,97	112,86	113,38	113,19	113,21	113,15
d_1 (Å)	2,462	2,406	2,465	2,426	2,468	2,416	2,464	2,429	2,411	2,371	2,407	2,379
d_2 (Å)	2,189	2,165	2,174	2,152	2,225	2,194	2,213	2,186	2,219	2,190	2,214	2,189
	Ozonídeo primário											
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
$d_{C_1C_2}$ (Å)	1,560	1,558	1,561	1,558	1,552	1,550	1,552	1,550	1,543	1,541	1,543	1,542
$\Delta H_1C_2H_2$ (°)	109,96	109,95	110,22	109,95	110,00	109,96	110,20	110,19	110,01	109,97	110,16	110,17
$\Delta C_1C_2H_1H_2$ (°)	126,22	126,47	126,82	126,47	126,87	126,53	126,81	126,70	127,10	126,71	126,98	126,83
$d_{O_1O_3}$ (Å)	1,444	1,437	1,441	1,436	1,423	1,416	1,420	1,414	1,399	1,392	1,397	1,390
$d_{O_2O_3}$ (Å)	1,442	1,436	1,444	1,435	1,421	1,416	1,422	1,418	1,399	1,393	1,398	1,394
$\Delta O_1O_3O_2$ (°)	101,03	101,07	101,02	101,07	101,23	101,27	101,23	101,28	101,57	101,61	101,60	101,63
d_1 (Å)	1,451	1,447	1,454	1,447	1,440	1,436	1,442	1,438	1,429	1,425	1,430	1,426
d_2 (Å)	1,423	1,421	1,427	1,421	1,414	1,412	1,417	1,414	1,406	1,404	1,408	1,405

^a: **B1**: 6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

O canfeno é um monoterpeneo (constituído por duas unidades de isopreno, C_5H_8) cuja fórmula molecular é $C_{10}H_{16}$. Sendo assim, o canfeno possui setenta e dois modos vibracionais enquanto o ozônio possui três modos vibracionais, por tratar-se de moléculas poliatômicas não-lineares (com $3N-6$ modos vibracionais, sendo N o número de átomos). O estado de transição para a reação canfeno + O_3 possui fórmula molecular $C_{10}H_{16}O_3$ e deverá mostrar oitenta frequências vibracionais reais e uma frequência vibracional imaginária.

A análise dos modos vibracionais indica que as frequências fundamentais do canfeno (deformações C-H, estiramentos C-C e deformações angulares) e do ozônio (deformação angular, estiramento simétrico e estiramento assimétrico) são conservadas no estado de transição. Considerando a formação de um pentágono irregular no estado de transição com vértices definidos pelos átomos C_1 , C_2 , O_1 , O_2 e O_3 , nove modos vibracionais associados a este ciclo podem ser localizados. Destes nove modos vibracionais, três são relacionados aos modos normais do ozônio que, como dito anteriormente, se conservam no caminho de reação até a região do ponto de sela e seis modos normais são completamente novos. Estes novos seis modos vibracionais normais e seus respectivos valores (com o funcional B3LYP e base 6-31G(d)) estão representados na **figura 38**. A representação **38A** refere-se à frequência imaginária associada ao estiramento totalmente simétrico que define a coordenada de reação (nesse caso o movimento de acoplamento do ozônio na molécula de canfeno). Os modos vibracionais representados nas Figuras **38B** a **38F** correspondem aos estiramentos C-O (simétricos e assimétricos) e deformações angulares.

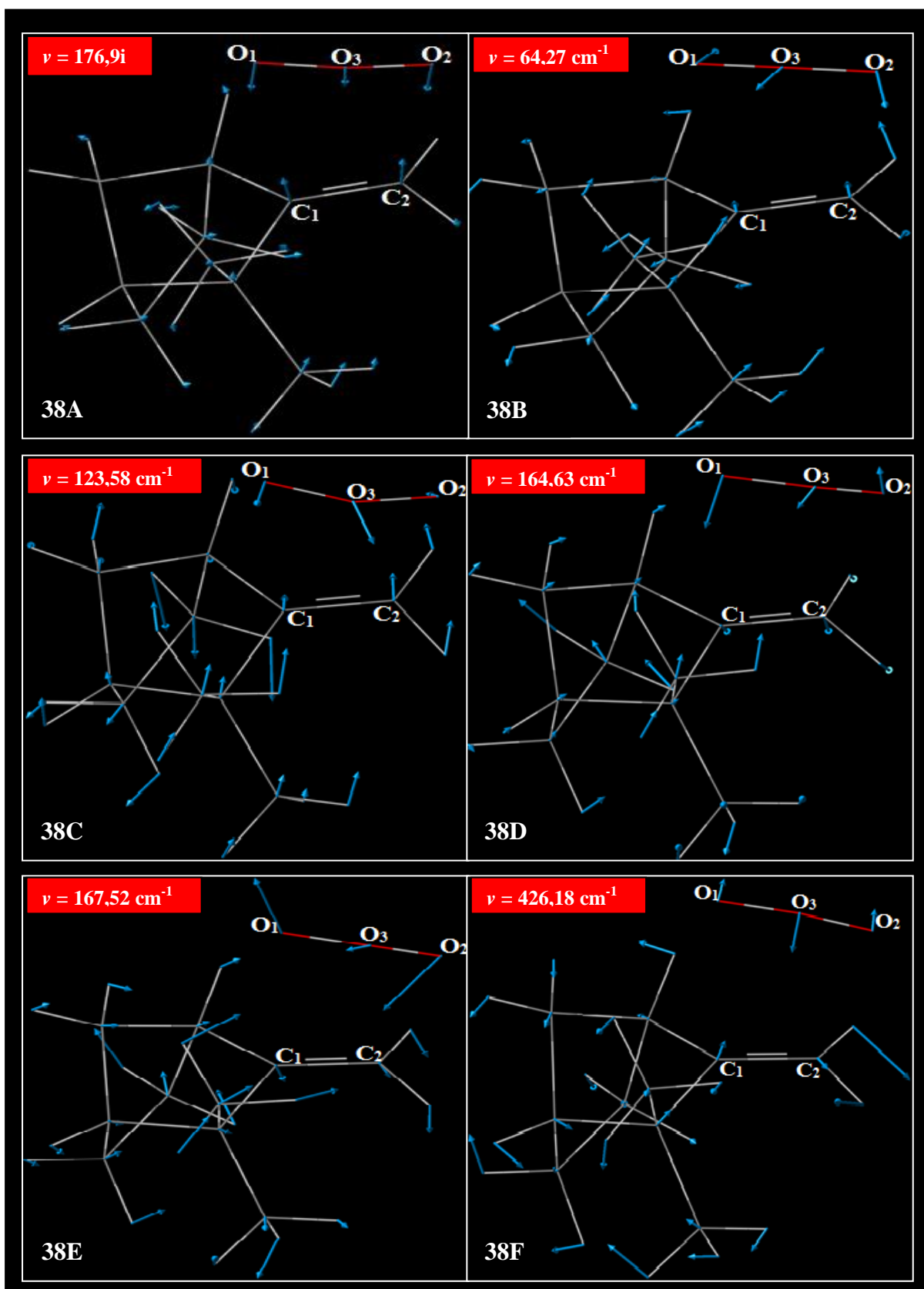


Figura 38 - Modos vibracionais que surgem no estado de transição. 38A: estiramento totalmente simétrico da coordenada de reação; 38B-38F: estiramentos C-O simétricos e assimétricos e deformações angulares. Frequências correspondentes ao funcional B3LYP e base 6-31G(d) (B1).

Embora os modos vibracionais do ozônio sejam conservados no estado de transição seus respectivos números de onda se alteram. Os valores dos três modos vibracionais (cm^{-1}) do ozônio e de seus respectivos modos conservados no estado de transição, assim como os valores de desvio médio estão presentes no **anexo N**. A deformação angular OOO no estado de transição (correspondente à deformação a_1 no ozônio isolado) diminui pouco, com relação ao valor correspondente para o ozônio isolado, mostrando desvios médios entre 0,27 e 1,08% para o funcional B3LYP, 1,06 e 3,43% para MPW1PW91 e 3,22 e 6,19% para mPW1K.

Os estiramentos OO simétrico e assimétrico (que correspondem aos estiramentos a_1 , simétrico, e b_2 , assimétrico, no ozônio isolado) possuem maiores valores no estado de transição, comparando-se com os mesmos valores na molécula de ozônio isolada. Para o estiramento OO simétrico, desvios entre 11,31 e 11,54% para B3LYP, 16,19 e 17,11% para MPW1PW91 e 22,11 e 23,31% para mPW1K são observados, enquanto os estiramentos assimétricos apresentam desvios dos valores no estado de transição em relação aos correspondentes no ozônio nas faixas estão entre 12,93 e 14,62, 15,74 e 16,94 e 21,74 e 23,31, respectivamente.

A frequência relacionada ao estiramento CC no estado de transição (átomos de carbono envolvidos na dupla ligação no canfeno isolado) diminui, em comparação ao canfeno. Os valores (em cm^{-1}) no canfeno e no estado de transição e os valores de desvios médios podem ser encontrados no **anexo O**. Os desvios médios encontrados entre os valores das frequências correspondentes ao estiramento CC no estado de transição em relação aos valores das mesmas frequências vibracionais no canfeno são semelhantes para os funcionais, variando entre 9,16 e 10,03%, 8,42 e 9,21%, 8,46 e 9,14% para B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, respectivamente. A diminuição de cerca de 10% desta frequência vibracional pode ser entendida considerando a indução eletrônica causada nesta ligação π pela aproximação do ozônio, resultando no enfraquecimento da ligação π e, por consequência, no aumento da distância interatômica CC (ver tabela 17) e diminuição da constante de força da ligação (logo, diminuição da frequência vibracional).

7.3. Análise do Potencial Adiabático Clássico

A partir dos valores de energia eletrônica (**E**) das moléculas analisadas, podemos calcular a energia da barreira da reação como sendo:

$$\Delta E = E_{\text{ponto de sela}} - E_{\text{reagentes}} \quad (\text{eq.50})$$

A energia de ponto zero (**E_{pz}**) é uma correção para a energia eletrônica das moléculas, que corresponde a assumir a referência no estado vibracional $v = 0$, ao invés de tomar a referência como o fundo do poço de potencial. É especialmente interessante para a comparação com os dados experimentais, pois mesmo a 0K o efeito devido às vibrações é experimentado pelo sistema. Portanto, tendo:

$$\Delta E_{\text{pz}} = E_{\text{pz}_{\text{ponto de sela}}} - E_{\text{pz}_{\text{reagentes}}} \quad (\text{eq.51})$$

a barreira de energia potencial adiabática (**E^o**) será dada por:

$$E^{\circ} = (E_{\text{ponto de sela}} - E_{\text{reagentes}}) + (E_{\text{pz}_{\text{ponto de sela}}} - E_{\text{pz}_{\text{reagentes}}}) \quad (\text{eq.52})$$

Neste estudo sistemático é interessante não apenas verificar a dependência da barreira de energia com o funcional e a base, mas também a origem dessa barreira observando ainda a dependência desta com as modificações estruturais que compõem a coordenada de reação. Para tanto, alguns parâmetros geométricos importantes do ponto de sela foram extraídos (eventualmente, como combinações) dos dados de geometria apresentados na **tabela 18**. As definições para esses novos parâmetros geométricos é feita a seguir (tomando como referência as numerações definidas na figura 87 e os parâmetros definidos na tabela 17):

- R_{OC} (Å) é a soma das distâncias entre os átomos O_1 e C_1 e O_2 e C_2 ($d_1 + d_2$).
- R_{CC} (Å) é a distância entre os átomos C_1 e C_2 ($d_{C_1C_2}$).
- R_{OO} (Å) é a soma das distâncias entre os átomos O_1 e O_3 e O_2 e O_3 ($d_{O_1O_3} + d_{O_2O_3}$).
- A (rad) é a soma dos ângulos ($\Delta H_1C_2H_2 + \Delta C_1C_2H_1H_2 + \Delta O_1O_3O_2$).

As quantidades R_{CC} , R_{OO} e A representam as modificações estruturais que, por deslocar os reagentes de seu ponto de mínimo, causam o aumento da energia do ponto de sela em relação aos reagentes. Assim, são consideradas termos repulsivos. O deslocamento do ponto de mínimo em direção ao produto é medido, genericamente, por:

$$R/R' = [R_i(\text{ponto de sela}) - R_i(\text{reagente})] / [R_i(\text{produto}) - R_i(\text{reagente})] \quad (\text{eq. 53})$$

Quando o valor de R_i no ponto de sela se aproxima do valor correspondente no reagente, a razão R/R' tende a zero. Por outro lado, se R_i no ponto de sela tende ao valor observado para o produto, R/R' tende a 1.

A quantificação da contribuição dos termos repulsivos (T_{rep}) é feita como a soma de cada razão R/R' normalizada à unidade:

$$R_{CC}/R_{CC}' = [R_{CC}(\text{ponto de sela}) - R_{CC}(\text{reagente})] / [R_{CC}(\text{produto}) - R_{CC}(\text{reagente})] \quad (\text{eq. 54})$$

$$R_{OO}/R_{OO}' = [R_{OO}(\text{ponto de sela}) - R_{OO}(\text{reagente})] / [R_{OO}(\text{produto}) - R_{OO}(\text{reagente})] \quad (\text{eq. 55})$$

$$A/A' = [A(\text{ponto de sela}) - A(\text{reagente})] / [A(\text{produto}) - A(\text{reagente})] \quad (\text{eq. 56})$$

$$T_{\text{rep}} = [R_{CC}/R_{CC}' + R_{OO}/R_{OO}' + A/A'] / 3 \quad (\text{eq. 57})$$

Pelas definições, quanto mais próximo o parâmetro T_{rep} estiver de 0,00, maior a semelhança entre o ponto de sela e os reagentes. O deslocamento do valor nulo indica a ação de termos repulsivos. Por outro lado, conforme esse valor se afasta do zero tendendo a 1,00, o ponto de sela se assemelha ao produto.

A origem da barreira no ponto de sela, porém, pode ser entendida como uma soma entre efeitos repulsivos e atrativos. O efeito atrativo predominante surge da formação das ligações O-C, que vem quantificado pelo parâmetro R_{OC} . De forma semelhante, definimos a razão R_{OC}'/R_{OC} e o termo atrativo, T_{at} :

$$R_{OC}'/R_{OC} = R_{OC}(\text{produto}) / R_{OC}(\text{ponto de sela}) \quad (\text{eq. 58})$$

$$T_{\text{at}} = R_{OC}'/R_{OC} \quad (\text{eq. 59})$$

No caso do termo atrativo, a definição é feita apenas em relação ao produto, uma vez que a ligação OC não é definida no reagente. Quanto mais próximo o termo T_{at} estiver de 1,00, maior a semelhança do ponto de sela com o produto.

A soma (normalizada à unidade) entre os termos atrativo e repulsivo é dado por S_{global} , definido por:

$$S_{\text{global}} = [T_{\text{rep}} + T_{\text{at}}] / 2 \quad (\text{eq. 60})$$

Os termos R_{OC} , R_{CC} , R_{OO} e A , as razões $R_{\text{CC}}/R_{\text{CC}'}$, $R_{\text{OO}}/R_{\text{OO}'}$, A/A' , $R_{\text{OC}'}/R_{\text{OC}}$ e os termos repulsivo, T_{rep} , atrativo, T_{at} , e global, S_{global} , são apresentados na **tabela 18**, juntamente com os valores obtidos para a barreira de energia da reação O_3 -canfeno (ΔE) e o potencial adiabático (energia potencial somada a contribuição da energia vibracional de ponto zero, E°), ambos em kcal mol^{-1} , e as frequências imaginárias, em cm^{-1} .

Tabela 18 - Parâmetros geométricos (em angstroms, exceto o parâmetro A, medido em radianos), vibracionais (em cm^{-1}), razões, termos, valores de energia eletrônica (ΔE) e potencial adiabático (E°) e caráter *loose* (%) obtidos em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a. Energias expressas em kcalmol^{-1}

		B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
		B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
Ponto de Sela	R_{OC} (Å)	4,651	4,571	4,639	4,578	4,693	4,61	4,677	4,615	4,630	4,561	4,621	4,568
	R_{CC} (Å)	1,38	1,38	1,38	1,38	1,37	1,37	1,37	1,37	1,36	1,36	1,36	1,36
	R_{OO} (Å)	2,59	2,58	2,60	2,59	2,55	2,54	2,56	2,54	2,51	2,50	2,51	2,50
	A (rad)	6,86	6,85	6,85	6,83	6,91	6,89	6,90	6,88	6,92	6,91	6,92	6,90
Produto	R_{OC} (Å)	2,87	2,87	2,88	2,87	2,85	2,85	2,86	2,85	2,84	2,83	2,84	2,83
	R_{CC} (Å)	1,36	1,36	1,38	1,38	1,37	1,37	1,37	1,37	1,36	1,36	1,36	1,36
	R_{OO} (Å)	2,59	2,58	2,60	2,59	2,55	2,54	2,56	2,54	2,51	2,50	2,51	2,50
	A (rad)	5,89	5,89	5,90	5,89	5,90	5,90	5,90	5,90	5,91	5,90	5,91	5,91
Reagentes	R_{CC} (Å)	1,333	1,329	1,335	1,332	1,330	1,327	1,333	1,330	1,324	1,32	1,326	1,323
	R_{OO} (Å)	2,528	2,512	2,526	2,510	2,496	2,482	2,494	2,462	2,458	2,444	2,456	2,442
	A (rad)	7,23	7,23	7,24	7,24	7,23	7,23	7,24	7,24	7,24	7,24	7,25	7,25
	R_{OC}' / R_{OC}	0,618	0,627	0,621	0,626	0,608	0,618	0,611	0,618	0,612	0,620	0,614	0,620
	R_{CC} / R_{CC}'	0,185	0,201	0,199	0,208	0,167	0,179	0,169	0,182	0,164	0,176	0,166	0,174
	R_{OO} / R_{OO}'	0,184	0,199	0,206	0,219	0,161	0,171	0,181	0,222	0,153	0,161	0,168	0,173
	A / A'	0,275	0,287	0,292	0,300	0,242	0,254	0,254	0,268	0,237	0,248	0,243	0,256
	T_{at}	0,618	0,627	0,621	0,626	0,608	0,618	0,611	0,618	0,612	0,620	0,614	0,620
	T_{rep}	0,215	0,229	0,232	0,242	0,190	0,202	0,201	0,224	0,185	0,195	0,193	0,201
	S_{global}	0,416	0,428	0,427	0,434	0,399	0,410	0,406	0,421	0,399	0,408	0,403	0,410
	Caráter loose (%)	58,36	57,17	57,32	56,57	60,10	59,02	59,37	57,91	60,14	59,22	59,67	58,98
	ΔE (kcalmol^{-1})	-2,06	-1,43	-0,37	1,30	-1,83	-1,15	-0,51	1,12	0,28	1,15	1,50	3,20
	E° (kcalmol^{-1})	-0,78	-0,07	0,94	2,67	-0,57	0,19	0,77	2,46	1,67	2,60	2,90	4,66
	ν_{imag} (cm^{-1})	-176,9	-204,7	-184,8	-207,5	-156,2	-188,4	-166,2	-192,05	-202	-234,9	-210,1	-237,2

^a: **B1**: 6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

Conforme mencionado acima, quanto mais próximo de 0,00 o termo T_{rep} for, maior a semelhança entre o ponto de sela e os reagentes. De fato, esses termos se deslocam levemente do 0,00 em todos os níveis de cálculo investigados, mostrando em parte razoável semelhança estrutural entre o ponto de sela e os reagentes, mas indicando a ação de termos repulsivos para a energia do sistema. Por outro lado, o termo T_{at} se afasta da unidade, mostrando que, apesar da evidente aproximação entre os átomos O_1 e C_1 e O_3 e C_2 , a ligação entre esses átomos ainda não foi estabelecida e essas distâncias ainda se encontram bem afastadas do valor esperado para o mínimo. Esses dois parâmetros analisados em conjunto conferem ao ponto de sela o caráter *loose*, ou seja, fracamente ligado.

O saldo entre T_{rep} e T_{at} é quantificado em S_{global} . Na situação de extrema semelhança com os reagentes, T_{rep} e T_{at} tendem a zero (uma vez que a razão R_{OC} (produto)/ R_{OC} (ponto de sela) tende a zero para valores grandes de R_{OC} (ponto de sela)) e S_{global} tende a 0,00. Observa-se que em todos os casos, os valores flutuam entre valores levemente acima de 0,4, variando entre os limites 0,416 a 0,434 (B3LYP), 0,399 a 0,421 (MPW1PW91) e 0,399 a 0,410 (mPW1K) e mostrando a importância tanto das contribuições atrativas quanto das repulsivas.

Quando S_{global} tende a zero, tem-se a situação de máxima semelhança com reagentes isolados e máximo caráter *loose* (100%). Ao contrário, com S_{global} tende a 1,00 a situação é de máxima semelhança com produtos e o sistema se mostraria ligado (caráter *loose* de 0%). O caráter *loose* é, dessa forma, quantificado assumindo a escala descrita acima. Valores da ordem de 60% são obtidos para esse parâmetro. Observa-se que com o aumento da base o caráter *loose* diminui, sendo esse efeito mais pronunciado com a aumento de funções de polarização do que com a adição de funções difusas. O caráter *loose* é obtido na ordem $B_1 > B_3 > B_2 > B_4$ com os três funcionais, B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K.

Da tabela 18, temos que os valores de ΔE e E° são sensíveis em relação à qualidade da base, sendo o efeito da inclusão de função difusa mais pronunciada que aquele do aumento das funções de polarização para os três funcionais. Além disso, observa-se a tendência para E° em relação ao aumento das bases: $B_4 > B_3 > B_2 > B_1$. O funcional mPW1K apresenta os maiores valores de ΔE e E° em todas as bases.

Além das relações de abaixamento de energia relativa promovidas pelo aumento na qualidade da base, os termos atrativos e repulsivos devido às mudanças nos parâmetros geométricos contribuem para a barreira. A origem da barreira é dada em função do reflexo dessas modificações estruturais na energia total do sistema. Quanto maior a contribuição dos termos atrativos, maior a estabilização do sistema e a barreira diminui. Quanto maior a

contribuição dos termos repulsivos, mais a energia do sistema aumenta, causando o aumento da barreira. Eventualmente, as contribuições atrativas para a energia são tão fortes que a energia relativa do ponto de sela se mostra negativa. Com o aumento da base, aumentam tanto as contribuições repulsivas para a energia, T_{rep} , quanto as atrativas, T_{at} . Porém, os termos repulsivos mostram um aumento mais pronunciado e o efeito global observado em S_{global} acompanha o aumento da barreira. Com o aumento de S_{global} , diminui o caráter *loose*. Os valores destacados na tabela 18 foram usados na obtenção dos diagramas presentes na **figura 39**. Observa-se uma relação clara entre o caráter *loose* e a barreira de potencial adiabático: com a diminuição do caráter *loose*, a barreira aumenta. Isso é uma relação esperada, sendo a topologia de uma superfície de energia potencial comumente relacionada ao caráter *tight* ou *loose* do estado de transição: reações com barreira alta apresentam pontos de sela bem definidos e estados de transição com alto caráter *tight*, enquanto reações sem barreira apresentam estados de transição com alto caráter *loose*.

Como dito anteriormente, a barreira de energia potencial adiabática mostra a seguinte tendência frente às bases nos três funcionais: $B_4 > B_3 > B_2 > B_1$. Ou seja, o aumento da barreira é predominante nas bases com função difusa. Assumindo o aumento sistemático da base: $6-31G(d) \rightarrow 6-31+G(d,p) \rightarrow 6-31+G(2d,2p)$ ($B_1 \rightarrow B_3 \rightarrow B_4$), observa-se uma tendência entre o caráter *loose* e a barreira de potencial adiabático. É possível concluir que a diminuição do caráter *loose* reflete diretamente no aumento da barreira de energia potencial adiabática. Conclusões semelhantes podem ser tomadas acerca da relação entre o caráter *loose* e o módulo da frequência imaginária: quanto menor o caráter *loose* (maior S_{global}), mais rígido será o sistema e maior será o módulo da frequência imaginária.

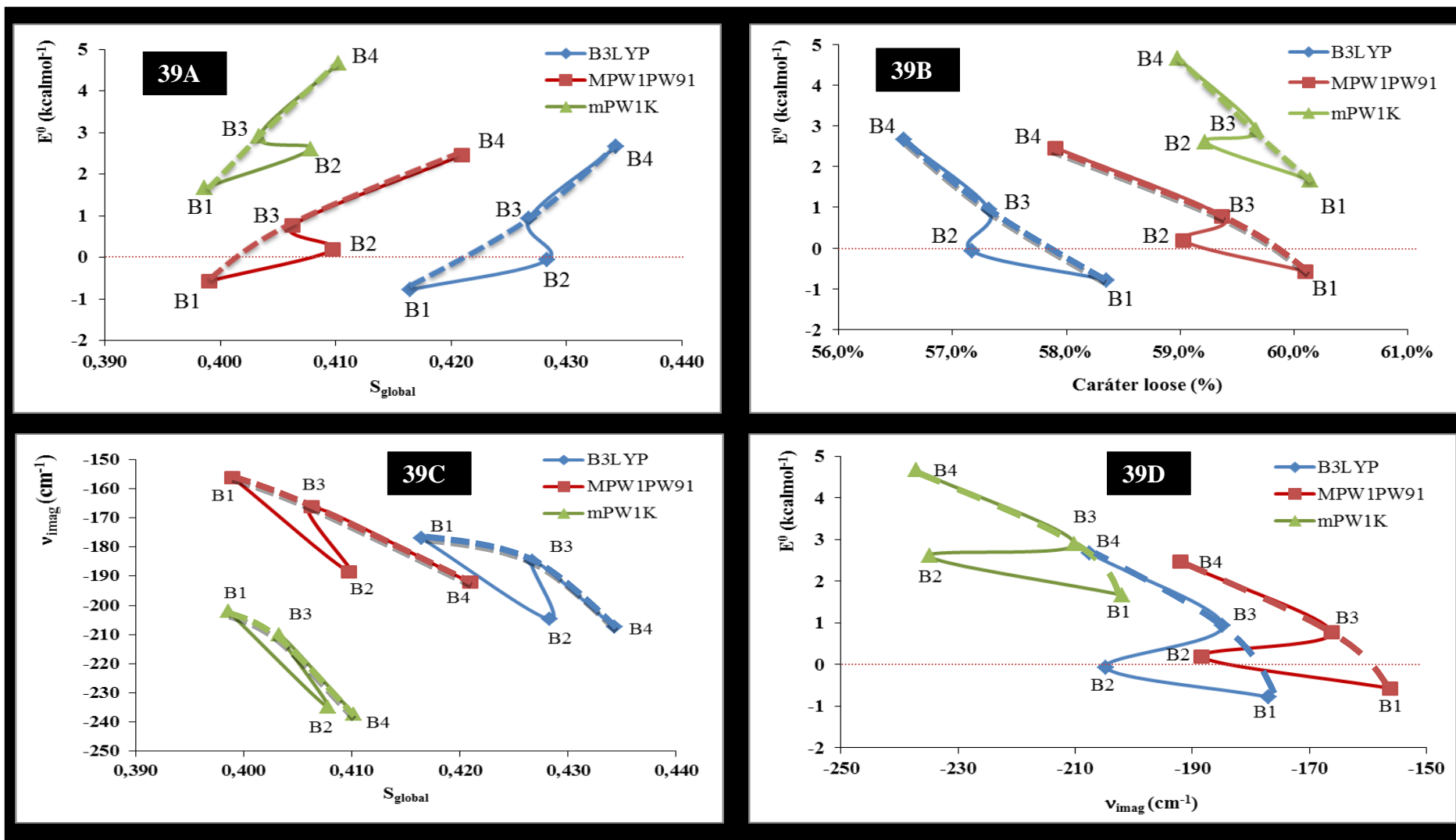


Figura 39 - Diagramas usados para avaliação de parâmetros geométricos e energéticos do estado de transição. 39A: E^0 x S_{global} ; 39B: E^0 x Caráter loose; 39C: ν_{imag} x S_{global} e 39D: E^0 x ν_{imag} .

7.4. Inclusão da Correção para BSSE

A análise dos parâmetros geométricos no ponto de sela sugere uma estrutura fracamente ligada (com alto caráter *loose*). Isso sugere ainda que o ponto de sela pode ser visto como uma supermolécula contendo dois fragmentos, um deles relacionado ao canfeno (em estado isolado) e o outro, ao ozônio (também isolado). Dessa forma, esses dois fragmentos estariam perturbando um ao outro e formando a estrutura do ponto de sela. Nessa situação, a descrição mecânico-quântica fica sujeita ao erro de superposição de base.

A correção BSSE (*basis set superposition error*) foi proposta pela primeira vez por Kestner (1968), ao investigar dímeros do hélio e Jansen e Ross (1969), que estudaram a protonação do monóxido de carbono. No entanto, o termo BSSE foi introduzido por Liu e McLean (1973) e tem sido extensivamente estudado nas últimas décadas, embora permaneça sendo um assunto controverso (GALANO, IDABOY, 2006).

A determinação da energia de interação em sistemas fracamente ligados (sistemas com interações do tipo van der Waals, por exemplo) ocorre quando dois fragmentos, X e Y, se aproximam. Nesta situação tem-se a formação da supermolécula, XY, na qual a energia de interação é calculada como sendo a diferença de energia entre o sistema formado e suas unidades formadoras (nesse caso, $\Delta E_{\text{int}} = E_{XY} - E_X - E_Y$).

BSSE ocorre em cálculos de estrutura eletrônica e se deve ao uso da base (finita) centrada no núcleo e ao formalismo da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) e surge da aproximação da supermolécula descrita no parágrafo anterior. A descrição intramolecular do fragmento X na supermolécula pode ser melhorada com a base do fragmento Y e vice versa, visto que isso não ocorre na descrição dos fragmentos isolados. A principal consequência é que ocorre uma superestimativa da energia de interação. Entretanto, efeitos sobre a geometria molecular ou sobre a densidade eletrônica podem ser importantes e deveriam ser levados em consideração.

Nas últimas décadas, grandes esforços têm sido feitos para evitar ou diminuir o BSSE. Apesar de a energia de interação ser comumente calculada através da fórmula:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{XY} - E_X - E_Y$$

sua acurácia na determinação energética não é suficiente para tal tipo de cálculo. Nesses casos faz-se necessário a inclusão de uma correção positiva para a energia de interação ΔE_{int} . Esta

correção remove o abaixamento de energia causado pelo BSSE, sendo este abaixamento devido à estabilização do sistema em virtude da utilização indevida das funções de base de um fragmento pelo outro.

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{XY} - E_X - E_Y + \delta_{XY}^{\text{BSSE}}$$

O fator de correção $\delta_{XY}^{\text{BSSE}}$ depende dos parâmetros estruturais da supermolécula, indicado pelo subíndice XY. O método mais usado para lidar com o BSSE tem sido o *counterpoise*, introduzido por Jansen e Ross (1969) e Boys e Bernardi (1970), o qual assume que o erro é minimizado se o mesmo conjunto de bases for usado para a descrição da supermolécula e seus fragmentos. Outras aproximações para corrigir o BSSE foram propostas na literatura, como por exemplo, restringir a descrição da supermolécula a fim de mantê-la consistente com seus fragmentos (SADLEJ, 1998) e a aproximação do hamiltoniano químico (CHA), introduzida por Mayer (1983). A teoria CHA aplicada em interações intermoleculares (MAYER, VIBÓK, VALIRON, 1994) elimina os termos de BSSE do hamiltoniano, fornecendo assim descrições livres de BSSE, incluindo a densidade eletrônica.

Por outro lado, existem diferentes aproximações que restringem o orbital molecular de cada fragmento dentro da supermolécula no seu conjunto de bases. Consequência deste fenômeno é o descarte dos termos de transferência de carga (FAMULARI *et al.*, 1998; BOYS, BERNARDI, 1970). Embora a validação do método *counterpoise* venha sendo discutida desde a década de 1970 (MEUNIER *et al.*, 1973), estudos realizados em complexos intermoleculares foram realizados e verificou-se que cálculos *counterpoise* são equivalentes aos resultados CHA e, sendo assim, tais resultados podem ser considerados confiáveis.

Embora a correção BSSE geralmente seja aplicada para o cálculo de complexos intermoleculares, sua aplicação para o cálculo de energias eletrônicas era até certo ponto rara, assim como para geometrias de estados de transição. Muitos estados de transição envolvem interações entre moléculas ou fragmentos e podem gerar erros semelhantes aos encontrados nos estudos de complexos intermoleculares (KOBKO, DANNENBERG, 2001).

Simon *et al.* (1996) desenvolveram um método para o cálculo de otimização de geometrias em superfícies de energia potencial corrigidas pelo tratamento *counterpoise*. Baseado neste método Kobko e Dannenberg (2001) examinaram o efeito da otimização de estados de transição de reações orgânicas simples e para tal escolheram diferentes tipos de reações para exemplificar os diferentes efeitos obtidos com a otimização *counterpoise*.

Conclusões gerais dos autores indicam que superfícies corrigidas produzem melhorias significativas nos estados de transição otimizados obtidos em base relativamente pequena (6-31G, por exemplo). Além disso, geometrias e energias de ativação se tornam mais próximas àquelas obtidas com bases maiores e a correção *counterpoise* para esses parâmetros diminui com a melhoria da descrição das bases. Neste trabalho foram empregadas dois tipos de correção para o erro de superposição de base: *a posteriori* e “durante” o cálculo de otimização.

Supondo que ϵ seja a energia do sistema e \mathbf{R} as coordenadas internas, a nova energia com correção para o BSSE, E ($E = \epsilon + \epsilon_{BSSE}$) poderá ser função de novas coordenadas internas, \mathbf{R}' ou não. Disso depende assumir, ou não, a hipótese de que as coordenadas do sistema são também afetadas pelo erro de superposição de base. Esquematizamos a troca da representação da energia do sistema sem correção do erro de superposição de base pela representação pela energia corrigida do seguinte modo:

$$\epsilon(\mathbf{R}) \rightarrow \begin{cases} E(\mathbf{R}) \\ E(\mathbf{R}') \end{cases} \text{ ou}$$

A diferença entre os dois tipos de representação, após a correção do erro de superposição de base, é metodológica, sendo $E(\mathbf{R})$ obtida pela correção da energia após o cálculo de otimização de geometria (nesse caso, o cálculo do BSSE é feito sobre a geometria previamente otimizada) e $E(\mathbf{R}')$ obtida quando uma nova otimização de geometria é feita considerando explicitamente as correções da energia por BSSE nas derivadas da energia (nesse caso, gradiente e hessiana também são corrigidas por BSSE). O segundo caso será denotado daqui para frente por correção CP1. A introdução do BSSE após a otimização de geometria, correção *a posteriori*, será denotada por CP2.

Matematicamente, é possível entender a diferença entre os modelos CP1 e CP2 a partir das derivadas da energia. Tomando a derivada primeira de energia E (em relação a todas as coordenadas internas, R):

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \frac{\partial(\varepsilon + \varepsilon_{BSSE})}{\partial R} = 0, \quad \text{correção CP1}$$

e

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial R} = 0, \quad \text{correção CP2}$$

O método *counterpoise* considera uma supermolécula como a união de dois fragmentos e calcula a energia da supermolécula (E_{XY}) e a de cada fragmento isoladamente (E_X e E_Y) e ainda calcula cada um dos fragmentos com as funções de base do outro, sem as coordenadas do núcleo ou dos elétrons, usando os chamados *ghost orbitals* ($E_{X(Y)}$ e $E_{(X)Y}$, representando a energia do fragmento X perturbada pela base de Y e a energia do fragmento Y perturbada pela base de X, respectivamente). Considerando a aproximação da supermolécula XY, a energia corrigida por BSSE é dada por:

$$E_{XY}^{BSSE} = E_{XY} + \delta_X + \delta_Y$$

onde as parcelas no segundo membro são dadas por:

$$\delta_X = E_X - E_{X(Y)}$$

e

$$\delta_Y = E_Y - E_{(X)Y}$$

A derivada primeira da energia com correção BSSE para a supermolécula XY será dada em função do gradiente dos três valores obtidos (em relação a todas as coordenadas internas, R):

$$\left(\frac{\partial}{\partial R} E_{XY}^{BSSE} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial R} E_{XY} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial R} \delta_X \right) + \left(\frac{\partial}{\partial R} \delta_Y \right) = 0$$

Este passo de otimização só terminará quando houver a minimização simultânea dos três gradientes de energia até o valor mais próximo possível de zero imposto pelas restrições impostas pelo algoritmo de minimização. Por este motivo, cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais incluindo correção para o BSSE possuem um custo computacional maior do que os mesmos cálculos sem correções, ou seja, o custo da adoção do modelo CP1 é muito maior do que promover a correção para o BSSE *a posteriori* (CP2).

Como dito anteriormente, a correção BSSE era, até certo ponto, pouco aplicada no cálculo de geometrias de estados de transição. Ou seja, a otimização de geometria não é considerada nestas situações. Tradicionalmente, a correção para o BSSE é aplicada como uma correção single point em uma geometria previamente otimizada (procedimento *a posteriori*, nesse caso CP2). Sendo assim, analisamos o efeito promovido pela otimização dos pontos de sela com correção para o BSSE do tipo CP1. Para isso, usaremos a mesma sistemática adotada para o ponto de sela (tabela 18), na qual os parâmetros geométricos adotados estão relacionados com a barreira de energia (ΔE , em kcalmol⁻¹), potencial adiabático (E° , em kcalmol⁻¹) e as frequências imaginárias (cm⁻¹). A **tabela 19** apresenta os parâmetros geométricos obtidos previamente para o ponto de sela (sem correção para o BSSE) e os mesmos valores para o ponto de sela com correção CP1.

A altura da barreira é consequência de mudanças estruturais no ponto de sela, visto que a caracterização dos reagentes permanece constante durante o estudo comparativo entre a correção CP1 e cálculos sem correção BSSE. Os pontos de sela otimizados com correção CP1 possuem energias mais altas. A inclusão de CP1 mostra-se predominante nos funcionais B3LYP e MPW1PW91, principalmente para as alturas de barreira nas bases B1, B2 e B3, as quais eram negativas e passaram a ser positivas. Os potenciais adiabáticos das bases B1 e B2 para B3LYP e B1 para MPW1PW91 também possuem esse comportamento. A barreira de energia aumenta consideravelmente nas bases sem função difusa (B1 e B2), sendo a tendência $B2 > B1 > B3 > B4$ observada. De maneira geral, ΔE e E° aumentam com a diminuição do caráter *loose*.

Analisando o efeito da correção CP1 sobre os parâmetros geométricos, observa-se que os termos \mathbf{R}_{CC} (dC_1C_2) e \mathbf{R}_{OO} ($dO_1O_3 + dO_2O_3$) aumentam, enquanto \mathbf{R}_{OC} ($d_1 + d_2$) e \mathbf{A} ($\Delta H_1C_2H_2 + \Delta C_1C_2H_1H_2 + a^\circ O_1O_3O_2$) diminuem. Entretanto, essas mudanças são muito pequenas e desvios dos parâmetros geométricos obtidos por otimização após correção de BSSE relativos aos otimizados sem correção para o BSSE não ultrapassam 1,5%. Tais distâncias e ângulos podem ser observados na **figura 37** (página 87). Essas mudanças são

ainda quantificadas globalmente pelo parâmetro S_{global} . A correção CP1 aumenta os valores de S_{global} entre 1,54 e 3,94% para B3LYP, 1,68 a 3,98% para MPW1PW91 e 1,54 a 2,93% para mPW1K. Tais aumentos refletem uma leve diminuição do caráter *loose* e conseqüentemente apontam para um pequeno aumento na semelhança do estado de transição com o produto (ozonídeo primário). Além disso, este efeito sobre o caráter *loose* se mostra ainda menos pronunciado com o aumento da base.

Para a maioria dos casos, os valores das frequências imaginárias (em módulo) sofrem aumentos após a correção CP1, e como no caso anterior, esse efeito sobre o módulo da frequência imaginária diminui com o aumento da base.

Os potenciais adiabáticos E° obtidos com o modelo CP1 são similares aos obtidos com CP2. Para comparação com os dados da **tabela 19**, os valores CP2 para as bases B1, B2, B3 e B4 respectivamente, são (em kcalmol⁻¹): B3LYP (3,42, 4,92, 2,43 e 3,56), MPW1PW91 (3,04, 4,44, 2,44 e 3,57) e mPW1K (4,99, 6,47, 4,85 e 5,90). As máximas diferenças entre $E^{\circ, \text{CP1}}$ e $E^{\circ, \text{CP2}}$ são encontradas nas bases B4 nos funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, sendo esse valores 0,13, 0,06 e 0,08 kcalmol⁻¹, respectivamente.

Tabela 19 - Parâmetros geométricos para os pontos de sela para os cálculos sem correção para o BSSE e com correção CP1 (em angstroms, exceto o parâmetro A, medido em radianos), frequências vibracionais (em cm^{-1}), razões, termos, valores de energia eletrônica e potencial adiabático (em kcalmol^{-1}) e caráter (%) obtidos em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a.

		s/ BSSE											
		B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
		B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
Ponto de Sela	R_{OC} (Å)	4,651	4,571	4,639	4,578	4,693	4,61	4,677	4,615	4,630	4,561	4,621	4,568
	R_{CC} (Å)	1,375	1,375	1,380	1,379	1,367	1,367	1,370	1,370	1,360	1,359	1,362	1,361
	R_{OO} (Å)	2,594	2,584	2,6	2,589	2,552	2,542	2,557	2,544	2,51	2,499	2,513	2,501
	A (rad)	6,86	6,85	6,85	6,83	6,91	6,89	6,90	6,88	6,92	6,91	6,92	6,90
	S_{global}	0,416	0,428	0,427	0,434	0,399	0,410	0,406	0,421	0,399	0,408	0,403	0,410
	Caráter loose (%)	58,36	57,17	57,32	56,57	60,10	59,02	59,37	57,91	60,14	59,22	59,67	58,98
	ΔE (kcalmol^{-1})	-2,06	-1,43	-0,37	1,30	-1,83	-1,15	-0,51	1,12	0,28	1,15	1,50	3,20
	E^o (kcalmol^{-1})	-0,78	-0,07	0,94	2,67	-0,57	0,19	0,77	2,46	1,67	2,60	2,90	4,66
	ν_{imag} (cm^{-1})	-176,9	-204,7	-184,8	-207,5	-156,2	-188,4	-166,2	-192,05	-202,0	-234,9	-210,1	-237,2
		CP1											
		B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
		B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
Ponto de Sela	R_{OC} (Å)	4,591	4,524	4,610	4,562	4,626	4,567	4,637	4,594	4,584	4,534	4,590	4,550
	R_{CC} (Å)	1,379	1,378	1,382	1,381	1,370	1,369	1,373	1,372	1,362	1,361	1,365	1,363
	R_{OO} (Å)	2,602	2,590	2,604	2,592	2,559	2,548	2,560	2,548	2,517	2,504	2,517	2,504
	A (rad)	6,81	6,79	6,83	6,81	6,87	6,85	6,88	6,86	6,89	6,88	6,90	6,89
	S_{global}	0,433	0,443	0,435	0,441	0,415	0,423	0,416	0,428	0,410	0,418	0,412	0,417
	Caráter loose (%)	56,72	55,69	56,53	55,90	58,51	57,74	58,41	57,20	58,97	58,22	58,83	58,35
	ΔE (kcalmol^{-1})	2,12	3,55	1,13	2,31	1,79	3,09	1,15	2,67	3,60	5,02	3,29	4,51
	E^o (kcalmol^{-1})	3,48	4,94	2,48	3,69	3,12	4,46	2,48	3,23	5,03	6,48	4,72	5,98
	ν_{imag} (cm^{-1})	-206,6	-232,0	-194,6	-216,4	-188,2	-213,6	-183,8	-202,8	-220,8	-257,36	-227,34	-249,6

^a: **B1**: 6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

7.5. Cálculo dos Coeficientes de Velocidade

O coeficiente de velocidade da reação bimolecular foi calculado através da interpretação termodinâmica da equação 23 (página 34), da interpretação termodinâmica da teoria de estado de transição convencional:

$$k^{bi}(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-(\Delta G^\ddagger / RT)} V$$

onde ΔG^\ddagger é a energia livre de ativação, k_b é a constante de Boltzmann, e h é a constante de Planck, considerando $T = 298,15\text{K}$ no estado padrão de 1 molL^{-1} .

A equação anterior, embora válida para reações unimoleculares, pode ser aplicada para reações bimoleculares considerando o fator de volume V no numerador, que de acordo com a

lei dos gases ideais vale $\frac{R T}{P}$. Assumindo $R = 83,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ partículas} \cdot \text{K}$, T a $298,15\text{K}$ e P no estado padrão (1 bar), teremos que o fator V vale $4,18 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1}$

Com posse deste valor e sabendo que o termo $\frac{k_b T}{h}$ vale $6,21 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (a $298,15\text{K}$), os coeficientes de velocidade serão dados por:

$$k = 2,56 \cdot 10^{-7} \times e^{-(\Delta G^\ddagger / RT)} (\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Os valores de energia livre de ativação de Gibbs (ΔG^\ddagger) a $298,15\text{K}$, calculados em nível B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K com bases B1-B4, e dos coeficientes de velocidade (**k(298,15)**) estão presentes na **tabela 20**. Nesta tabela, valores de constante de velocidade experimentais são apresentados para comparação.

Os valores de energia de ativação de Gibbs fornecidos por mPW1K são maiores que os B3LYP e MPW1PW91 em todas as bases, seguindo a mesma tendência observada na seção anterior para ΔE e E^0 , e resultando em menores valores de k . Os valores obtidos com o uso de bases sem difusa (B1 e B2) são menores em B3LYP do que em MPW1PW91, enquanto aqueles obtidos com as bases com difusa (B3 e B4) mostram valores maiores no primeiro funcional em comparação ao segundo.

Tabela 20 - Energias livres de ativação ΔG^\ddagger (kcalmol⁻¹) e coeficientes de velocidade k (cm³.molécula⁻¹.s⁻¹) calculados para a adição de ozônio ao canfeno em nível B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K e bases 6-31G(d) (B1), 6-31G(2d,2p) (B2), 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4). Energias e coeficientes calculados sem correção para o BSSE e com correções CP1 e CP2.

Funcional	Base	ΔG^\ddagger (kcalmol ⁻¹)	ΔG^\ddagger , BSSE** (kcalmol ⁻¹)	ΔG^\ddagger , BSSE*** (kcalmol ⁻¹)	k^* (cm ³ .molécula ⁻¹ .s ⁻¹)	k^{BSSE**} (cm ³ .molécula ⁻¹ .s ⁻¹)	$k^{BSSE***}$ (cm ³ .molécula ⁻¹ .s ⁻¹)
B3LYP	6-31G(d) (B1)	10,99	15,32	15,18	2,20x10 ⁻¹⁵	1,48x10 ⁻¹⁸	1,87x10 ⁻¹⁸
	6-31G(2d,2p) (B2)	11,81	16,85	16,80	5,55x10 ⁻¹⁶	1,12x10 ⁻¹⁹	1,27x10 ⁻¹⁹
	6-31+G(d,p) (B3)	12,68	14,23	14,16	1,28x10 ⁻¹⁶	9,34x10 ⁻¹⁸	1,05x10 ⁻¹⁷
	6-31+G(2d,2p) (B4)	14,47	15,49	15,36	6,21x10 ⁻¹⁸	1,12x10 ⁻¹⁸	1,39x10 ⁻¹⁸
MPW1PW91	6-31G(d) (B1)	11,19	14,95	14,80	1,59x10 ⁻¹⁵	2,76x10 ⁻¹⁸	3,57x10 ⁻¹⁸
	6-31G(2d,2p) (B2)	12,07	16,37	16,31	3,60x10 ⁻¹⁶	2,54x10 ⁻¹⁹	2,76x10 ⁻¹⁹
	6-31+G(d,p) (B3)	12,53	14,27	14,19	1,65x10 ⁻¹⁶	8,74x10 ⁻¹⁸	9,96x10 ⁻¹⁸
	6-31+G(2d,2p) (B4)	14,29	15,46	15,39	8,53x10 ⁻¹⁸	1,18x10 ⁻¹⁸	1,31x10 ⁻¹⁸
mPW1K	6-31G(d) (B1)	13,57	16,97	16,89	2,86x10 ⁻¹⁷	9,17x10 ⁻²⁰	1,06x10 ⁻¹⁹
	6-31G(2d,2p) (B2)	14,59	18,48	18,45	5,11x10 ⁻¹⁸	7,15x10 ⁻²¹	7,52x10 ⁻²¹
	6-31+G(d,p) (B3)	14,80	16,63	16,75	3,62x10 ⁻¹⁸	1,63x10 ⁻¹⁹	1,34x10 ⁻¹⁹
	6-31+G(2d,2p) (B4)	16,61	17,92	17,84	1,69x10 ⁻¹⁹	1,85x10 ⁻²⁰	2,10x10 ⁻²⁰
Ref^a				4,5±0,5x10 ⁻¹⁹			
Ref^b				9,0x10 ⁻¹⁹			

^a: JOHNSON *et al.*, 2000.

^b: ATKINSON *et al.*, 1990.

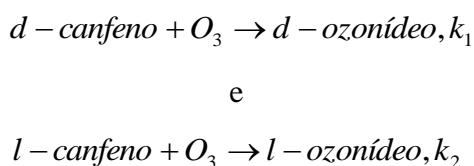
*: Resultados sem correção para o BSSE.

** : Resultados corrigidos com método CP1.

***: Resultados corrigidos com método CP2.

A literatura fornece dois valores de coeficientes de velocidade experimentais. O coeficiente de velocidade para a ozonólise do canfeno foi primeiro determinado por ATKINSON *et al.* a 296K (1990) ($9,0 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e depois por JOHNSON *et al.* (2000) a 298K ($(4,5 \pm 0,5) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

No experimento realizado por ATKINSON *et al.* foi utilizado l-canfeno, enquanto JOHNSON *et al.* não deixa claro se partiu de um isômero puro ou de uma mistura d-l em seus experimentos. Se o canfeno, em uma mistura d-l, for usado como reagente para a ozonólise, um mecanismo de duas reações bimoleculares paralelas partindo de reagente comum (O_3) pode ser escrito:



As equações cinéticas do problema são:

$$\frac{d}{dt}[d - \text{ozonídeo}] = k_1[d - \text{canfeno}][O_3]$$

e

$$\frac{d}{dt}[l - \text{ozonídeo}] = k_2[l - \text{canfeno}][O_3]$$

A equação cinética para o ozônio é:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -k_1[d - \text{canfeno}][O_3] - k_2[l - \text{canfeno}][O_3]$$

e pode ser reescrita como:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -(k_1[d - \text{canfeno}] + k_2[l - \text{canfeno}])[O_3]$$

Assumindo que $k_1 = k_2 = k$:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -(k[d - \text{canfeno}] + k[l - \text{canfeno}])[O_3] = -([d - \text{canfeno}] + [l - \text{canfeno}])k[O_3]$$

A concentração total de canfeno pode ser escrita em função das concentrações dos dois conformêros:

$$[\text{canfeno}] = [d - \text{canfeno}] + [l - \text{canfeno}]$$

A variação da concentração de ozônio com relação ao tempo para JOHNSON *et al.* (considerando uma mistura d-l, ao invés de um isômero puro) pode então ser expressa em função de [canfeno]:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -k[\text{canfeno}][O_3]$$

Se no experimento de JOHNSON *et al.* $[d - \text{canfeno}] = [l - \text{canfeno}]$, logo $[\text{canfeno}] = 2[l - \text{canfeno}]$. Então:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -2k[l - \text{canfeno}][O_3], \text{ para JOHNSON } et al.$$

e

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -k_1[l - \text{canfeno}][O_3], \text{ para ATKINSON } et al.$$

Das duas equações anteriores concluímos que $2k^{JOHNSON} = k^{ATKINSON}$. Esta relação de duplicidade está de acordo com os valores de velocidades obtidos nos dois estudos ($4,5 \pm 0,5 \times 10^{-19}$ e $9,0 \times 10^{-19}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente). De certa forma, podemos dizer o valor de constante de velocidade obtido por ATKINSON *et al.* é mais confiável, visto que neste caso usou-se apenas um dos conformêros do canfeno.

Os cálculos para l-canfeno e para o isômero l do ponto de sela foram também realizados e os valores de energia eletrônica (após otimização de geometria) e energia de ponto zero são os mesmos que para o isômero d. Portanto, a hipótese assumida anteriormente

de que os coeficientes de velocidade para a ozonólise do d-canfeno e do l-canfeno são idênticas é válida. Logo os dados de Atkinson serão tomados como base de comparação, uma vez que em seu artigo foi mencionado explicitamente que eles partiram de um isômero (I) com grau de pureza conhecido (sendo que a impureza era dada por outro terpeno que não o d-canfeno). Sendo assim, os coeficientes calculados neste trabalho podem ser comparadas com a de ATKINSON *et al.*

Nossos resultados para propriedades termoquímicas e moleculares obtidas com os funcionais B3LYP e MPW1PW91 indicam que, em geral, faz-se necessário o uso de base estendida contendo funções de polarização e função difusa para a obtenção de valores acurados destas propriedades. Dessa forma, espera-se que a melhor descrição da cinética de ozonólise do canfeno (**na ausência de qualquer correção para a energia eletrônica**) a partir dos funcionais B3LYP e MPW1PW91 seja dada pelas bases 6-31+G(d,p) (B3) ou 6-31+G(2d,2p) (B4).

A comparação dos valores calculados com o valor experimental de ATKINSON *et al.* mostra que a acurácia dos coeficientes de velocidade calculados com o funcional B3LYP são muito dependentes do tamanho da base. Os coeficientes de velocidade obtidos (sem posteriores correções) com as bases B1, B2 e B3 com os funcionais B3LYP e MPW1PW91 estão ordens de magnitude acima do valor experimental. Com a base B4, os valores teóricos e experimentais são comparáveis; na mesma ordem de magnitude (a constante obtida com B3LYP/B4 é 7,0 vezes maior que a constante de velocidade experimental, enquanto MPW1PW91/B4 é 10 vezes maior).

O funcional B3LYP, entretanto, tende a subestimar a altura da barreira clássica (ZHANG, 2005). O funcional mPW1K representa uma opção eficiente para a previsão da altura da barreira clássica (LI *et al.*, 2004; LYNCH, TRUHLAR, 2001). Os resultados obtidos com o funcional mPW1K são menos dependentes do tamanho da base. A comparação da constante de velocidade experimental com os coeficientes de velocidade calculados (determinadas das propriedades moleculares) com o funcional mPW1K e bases B2, B3 e B4 mostra que as razões ($k^{\text{calculado}}/k^{\text{experimental}}$) são 5,7, 4,0 e 0,2, respectivamente (nota-se que a constante de velocidade mPW1K/B4 é 5,0 menor que o valor experimental). O conjunto de dados mPW1K/6-31+G(d,p) (B3) forneceu $\Delta G^\ddagger = 14,79 \text{ kcalmol}^{-1}$ e valor de $k = 3,62 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, o qual também está em razoável acordo com o valor experimental.

Considerando agora correções para a energia eletrônica, os valores de ΔG e de coeficientes de velocidade corrigidos para BSSE serão apresentados e discutidos. Os valores de energia livre de Gibbs para canfeno, ozônio e ponto de sela (OPT), ponto de sela (OPT + BSSE) e correção para o BSSE estão presentes no **anexo P**. Os valores de correção *counterpoise* tendem a diminuir com o aumento da base, seguindo a tendência $B2^{BSSE} > B1^{BSSE} > B3^{BSSE} > B4^{BSSE}$ para os três funcionais.

A tendência observada no parágrafo anterior gera algumas consequências (que podem ser observadas a partir dos dados na **tabela 20**): (1) bases sem função difusa (B1 e B2) estão mais sujeitas ao BSSE, comparando as bases com função difusa (B3 e B4), (2) B1 e B2 possuem maiores diferenças entre os valores de $\Delta G^{\#,BSSE}$ (3) os valores de k^{BSSE} diminuem mais intensamente em B1 e B2, sendo esse que abaixamentos variam de duas a quatro ordens de grandeza, enquanto em B3 e B4 os abaixamentos não ultrapassam uma ordem de grandeza.

BSSE apresenta duas tendências distintas com relação aos funcionais: para as bases sem função difusa (B1 e B2) temos que $mPW1K < MPW1PW91 < B3LYP$, enquanto para as bases com função difusa (B3 e B4) $B3LYP < MPW1PW91 < mPW1K$. Por fim, as conclusões tomadas para a correção CP2 também servem para CP1. Cabe ainda destacar que, para a maioria dos casos, as energias corrigidas em CP1 são menores que em CP2 por não mais de que $0,1 \text{ kcalmol}^{-1}$.

Para uma melhor visualização, a **figura 40** apresenta as coeficientes de velocidade obtidas no formato $-\log_{10}k$ (sem correção para o BSSE, com o modelo CP1 e com o modelo CP2). A linha vermelha tracejada representa o valor da constante de velocidade obtida por ATKINSON *et al.* ($-\log_{10}k = 18,05$).

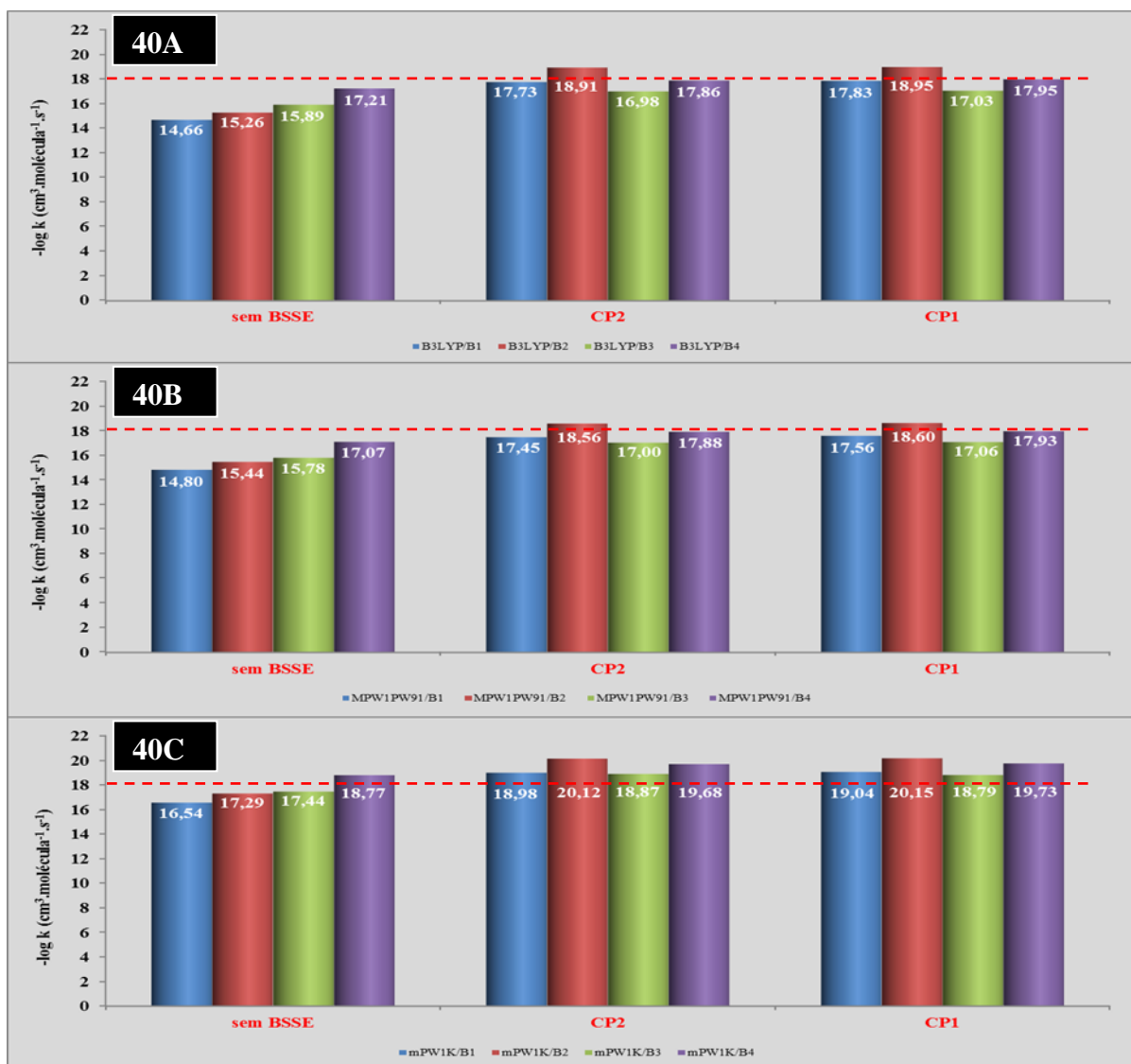


Figura 40 - Coeficientes de velocidade calculados sem correção para o BSSE, com o modelo CP1 e o modelo CP2. 40A: B3LYP; 40B: MPW1PW91 e 40C: mPW1K. As bases utilizadas são 6-31G(d) (B1), 6-31G(2d,2p) (B2), 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).

Considerando o resultado obtido por ATKINSON *et al.* e usando a fórmula $\Delta \log_{10} k = -\log_{10} k^{\text{medido}} - (-\log_{10} k^{\text{calculado}})$, teremos para os cálculos sem correção para o BSSE:

$$\Delta \log_{10} k = 0,61, \text{ para mPW1K/B3}$$

e

$$\Delta \log_{10} k = -0,72, \text{ para mPW1K/B4}$$

Tais valores indicam que o melhor valor de constante calculado é para mPW1K/B3. Repetindo a discussão apresentada anteriormente, os valores de $\Delta \log_{10} k$ (se comparados com os valores dos coeficientes de velocidade) indicam que o resultado mPW1K/B3 é aproximadamente 4 vezes maior que o valor experimental referente, enquanto mPW1K/B4 é aproximadamente 5,33 vezes menor.

Usando o mesmo raciocínio para os valores CP1 e CP2, teremos:

$$\Delta \log_{10} k = 0,10, \text{ para B3LYP/B4 (CP1)}$$

e

$$\Delta \log_{10} k = 0,19, \text{ para B3LYP/B4 (CP2)}$$

Analisando apenas os valores de $\Delta \log_{10} k$ observa-se (claramente) uma melhoria nos resultados com a aplicação de CP1 e CP2 sobre o funcional B3LYP. Conclusões semelhantes podem ser tiradas também para o funcional MPW1PW91. O cálculo CP1 fornece uma constante de velocidade 1,24 vezes maior que o valor experimental, enquanto CP2 é aproximadamente 1,55 vezes maior.

A aplicação das correções CP1 e CP2 resultou em melhorias significativas para os funcionais B3LYP e MPW1PW91, sendo CP1 mais proeminente que CP2. Apenas a base B2 (6-31G(2d,2p)) gerou valores de $-\log_{10}$ maiores que os valores experimentais usados como parâmetros de comparação, indicando que esta base está sujeita a um elevado erro BSSE. A aplicação de CP1 e CP2 no funcional mPW1K comprometeu a qualidade dos resultados. Isso sugere que mPW1K foi otimizado para que seja usado única (e exclusivamente) de maneira isolada, sem que nenhum tipo de correção seja aplicada sobre seus resultados. Todos os valores corrigidos por CP1 e CP2 ficaram acima dos valores experimentais, o que confirma nossa hipótese.

7.6. Conclusões Parciais 3

A ozonólise do canfeno, do ponto de vista cinético, foi tratada assumindo que a energia da etapa inicial de ozonólise, esteja acumulada no produto (nesse caso, ozonídeo primário). Nesse caso, o produto sofrerá uma rápida decomposição, o que caracteriza a etapa 1 do processo como limitante e também a mais importante do processo, visto que é a etapa limitante do modelo químico proposto. Para o canfeno, a distância da dupla ligação aumenta no estado de transição e aumenta ainda mais no ozonídeo primário. As distâncias entre os carbonos da dupla e os átomos terminais do ozônio diminuem consideravelmente, com posterior formação de produto.

As frequências fundamentais do canfeno e do ozônio se conservam no estado de transição. O estado de transição possui seis novos modos vibracionais, sendo eles a frequência imaginária relacionada à coordenada de reação, estiramentos C-O (simétricos e assimétricos) e deformações angulares. Os modos vibracionais do ozônio têm seus respectivos números de onda alterados no estado de transição. A deformação angular OOO diminui pouco, enquanto os estiramentos OO simétrico e assimétrico aumentam consideravelmente. O valor da frequência referente ao estiramento CC diminui no estado de transição, em relação ao canfeno. Tais frequências diminuem aproximadamente 10% e podem ser associadas à diminuição do caráter π da ligação.

O estado de transição para a reação de ozonólise do canfeno possui valores de caráter *loose* na faixa de 60%, revelando uma maior semelhança entre o estado de transição e os reagentes isolados. A diminuição do caráter *loose* (aumento da semelhança entre o estado de transição e o produto) está diretamente relacionada com o aumento da barreira de energia potencial adiabática.

A correção CP1 mostrou-se mais atuante nos funcionais B3LYP e MPW1PW91, com os valores de ΔE e E° (que eram negativos) tornando-se positivos. As bases B1 e B2 (B3LYP) e B1 (MPW1PW91) também seguem esta tendência. Além disso, os valores de ΔE e E° relacionam-se inversamente com o caráter *loose* para a maioria dos casos. Os valores de S_{global} sofrem pequenos aumentos, resultando em uma pequena diminuição dos valores de caráter *loose*, e conseqüentemente maior (porém pequena) semelhança com o produto. Os potenciais adiabáticos de CP1 e CP2 são semelhantes, sendo que a maior diferença entre os dois modelos não ultrapassa $0,13 \text{ kcalmol}^{-1}$.

Os valores de altura da barreira (expressas como diferenças entre os valores de energia livre de Gibbs de ponto de sela e reagentes) obtidos com o funcional mPW1K são maiores que aqueles obtidos com os funcionais B3LYP e MPW1PW91. Pelo fato dos valores de barreira clássica serem maiores com a aplicação do funcional mPW1K, os respectivos coeficientes de velocidades serão menores que os demais. Tais observações indicam que os funcionais B3LYP e MPW1PW91 subestimam a altura da barreira clássica e que o funcional mPW1K prevê (com razoável eficiência) tal parâmetro. A maior acurácia foi alcançada com o uso de funções de polarização em conjunto com uma função difusa.

A correção *counterpoise* diminui com o aumento da base. Isso indica que bases sem função difusa (B1 e B2) possuem maiores erros do tipo BSSE do que bases com função difusa (B3 e B4). As diferenças entre os valores de k e k^{BSSE} são maiores em B1 e B2, do que em B3 e B4. Enquanto no primeiro caso, ocorre variação de duas a quatro ordens de grandeza, no segundo a variação não ultrapassa uma ordem de grandeza.

As formas d-canfeno e l-canfeno, e seus respectivos estados de transição, são isoenergéticos. Portanto, os coeficientes de velocidade nos dois casos são iguais. O mecanismo de reações bimoleculares proposto sugere que $2k^{\text{JOHNSON}} = k^{\text{ATKINSON}}$, na hipótese de uma mistura d-l equimolar ter sido usada nos experimentos de JOHNSON *et al.*. Esta relação está em pleno acordo com os valores obtidos pelos dois autores ($4,5 \pm 0,5 \times 10^{-19}$ e $9,0 \times 10^{-19}$ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹, respectivamente). A constante de velocidade obtida por ATKINSON *et al.* pode ser considerada mais confiável, pois em seu trabalho foi mencionado que usaram o isômero l. O resultado obtido com mPW1K/B3 é aproximadamente 4 vezes menor que o valor experimental e mPW1K/B4 é aproximadamente 5,33 vezes maior. A referência adotada como padrão de comparação é a de ATKINSON *et al.* (1990). Os cálculos CP1 e CP2 aplicados em B3LYP/B4 são 1,24 e 1,55 vezes maior que o valor experimental. A referência adotada como padrão de comparação em todos os casos é a de ATKINSON *et al.* (1990).

As correções CP1 e CP2 melhoraram os resultados B3LYP e MPW1PW91, os quais subestimam os valores experimentais. Exceção ao comentário é a base B2 (6-31G(2d,2p)), a qual superestima os valores experimentais (elevado valor de erro BSSE). Todos os valores mPW1K corrigidos superestimaram os resultados experimentais. Tal afirmativa pode estar relacionada com o fato de que o funcional mPW1K foi otimizado para ser usado sem a aplicação de correções posteriores.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO 4

A construção da superfície de energia potencial (PES) baseia-se no cálculo da coordenada de reação intrínseca (IRC). A análise da PES nos informa como a energia da molécula (com determinada configuração) varia em função de suas modificações estruturais, quando essa parte da configuração nuclear típica de “reagente” até chegar naquela reconhecida como “produto”. O caminho de reação, obtido a partir do cálculo da IRC, conecta, dessa forma, os reagentes aos produtos (passando por um estado de transição) e é também um caminho de menor energia. A interpretação deste caminho de energia em termos das modificações geométricas e energéticas permite inferir acerca da dinâmica do processo. Considera-se esta uma etapa dentro de um mecanismo de reação complexo.

Os esforços de boa parcela dos estudos em Cinética Química voltada aos fenômenos atmosféricos baseiam-se na elaboração e elucidação dos mecanismos de reações atmosféricas e de caminhos de reação de importantes espécies neste cenário, como por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (COV's) na troposfera. Neste capítulo, uma análise dinâmica da reação de ozonólise, do ponto de vista do caminho de menor energia da reação, será apresentada. Especificamente, serão discutidos os aspectos dinâmicos: participação de um intermediário pré-barreira no mecanismo de ozonólise, interpretação do caminho de menor energia e a aplicação da teoria de estado de transição variacional para o problema da ozonólise do canfeno.

8.1. Caminho de Menor Energia e Dinâmica de Reação

As IRCs para a reação de ozonólise do canfeno foram calculadas com os funcionais B3LYP (bases B1, B3 e B4) e mPW1K (bases B3 e B4). Para as IRCs, são observados dois perfis distintos: a energia eletrônica na região dos reagentes ($s < 0$) nas bases B1 e B3 está abaixo de zero enquanto na base B4 a mesma se encontra acima do zero de energia. Nos conjuntos B3LYP/B1 e B3LYP/B3 os pontos de sela encontram-se abaixo de zero, com valores $-2,06$ e $-0,34$ kcalmol⁻¹, respectivamente. Para B3LYP/B4, mPW1K/B3 e mPW1K/B4 os valores estão acima de zero e são respectivamente $1,30$, $1,49$ e $3,2$ kcalmol⁻¹.

Os pontos de sela obtidos com a base B4 (assim como as IRCs inteiras) passam por cima dos reagentes. Discussões e observações acerca destes comportamentos serão feitas nas próximas páginas. A **figura 41** apresenta a IRC completa calculada no funcional B3LYP e base B1. Observa-se que o perfil da curvatura e da barreira de reação são do tipo *loose* (baixa magnitude de ambos os efeitos). Isso está em pleno acordo com a discussão feita na **seção 7.3.**, na qual se relacionou a topologia da PES com o caráter *loose* ou *tight* do estado de transição. As características da PES mostrada indicam que o topo da barreira não é bem definido, e logo não possui o formato sino característico de reações com perfil *tight*.

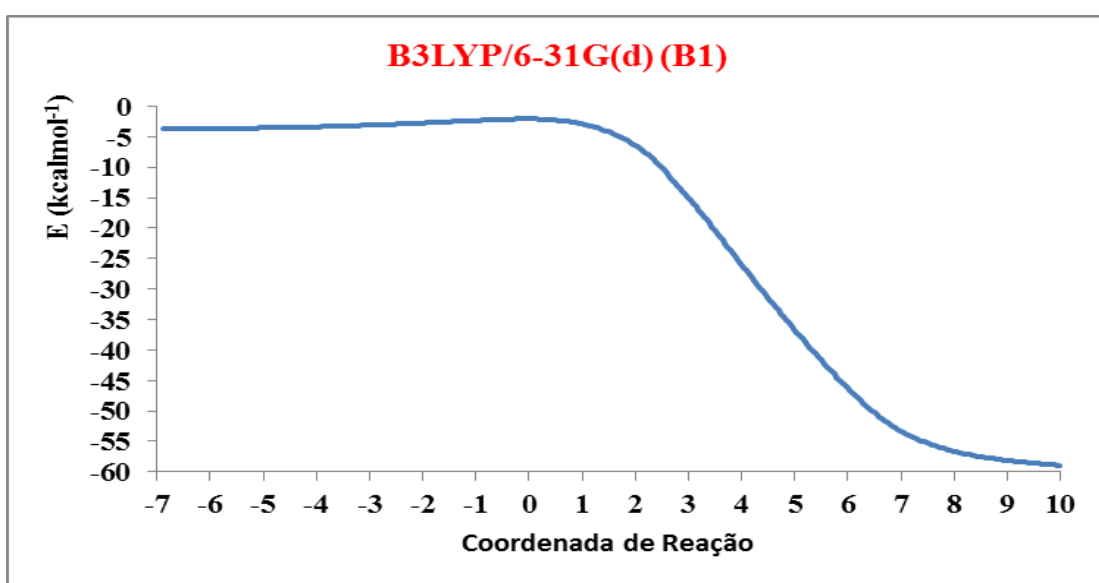


Figura 41 - Caminho de menor energia para a representação B3LYP/ 6-31G(d) (B1).

O prosseguimento da discussão será baseado na região em torno do ponto de sela (com s variando entre -2 e 2) das demais IRCs. A **figura 42** mostra os resultados dos cálculos B3LYP/6-31+G(d,p) (B3), B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4), mPW1K/6-31+G(d,p) (B3) e mPW1K/6-31+G(2d,2p) (B4). Para as regiões destacadas, apenas B3LYP/B3 começa abaixo do zero de energia. O aumento da base para o funcional B3LYP desloca o primeiro ponto da região (em -2) para valor positivo, com um saldo (em módulo) de 1,38 kcalmol⁻¹, enquanto que para o último ponto (em +2) o valor é 0,32 kcalmol⁻¹. Análise semelhante, dessa vez para o funcional mPW1K, mostra saldos de 1,39 e 0,5 kcalmol⁻¹, respectivamente. Tais valores indicam que os aumentos de base para os dois funcionais são relativamente semelhantes nesta região.

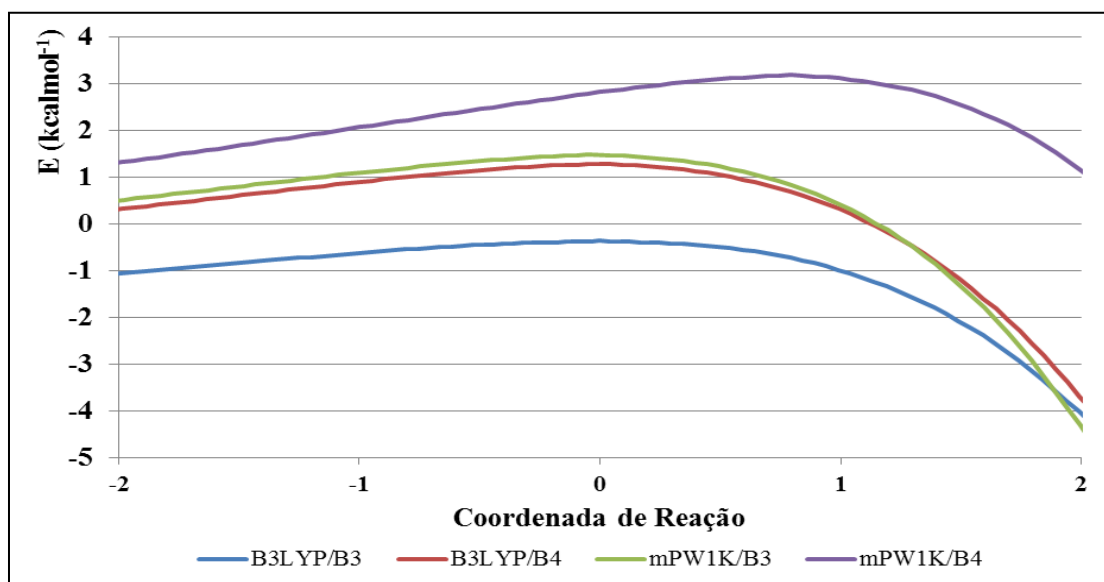


Figura 42 - Região entre $-2 < s < 2$ para as IRCs B3LYP/6-31+G(d,p) (B3), B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4), mPW1K/6-31+G(d,p) (B3) e mPW1K/6-31+G(2d,2p) (B4).

Cálculos para a introdução da correção para o BSSE nas IRCs foram realizados, sendo a correção CP1 incluída durante os cálculos de otimização de geometria de cada ponto na IRC e CP2 incluída, após o cálculo da IRC, para cada ponto no caminho de reação. Correções de energia de ponto zero para cada IRC, calculadas com a metodologia CP1, foram obtidas através do cálculo de frequências também realizado levando em consideração o erro de superposição de base (para a IRC obtida com o método CP2, a correção para a energia de ponto zero foi obtida através das frequências calculadas, sem correções para o BSSE, para os pontos da curva original).

Como vimos na **seção 7.5.**, os resultados mPW1K/B3 são relativamente melhores que mPW1K/B4 (aproximadamente 4 vezes maior e 5,33 vezes menor que o valor experimental, respectivamente). Apesar desta constatação, optou-se pelo refinamento dos cálculos usando apenas a base B4 para o funcional mPW1K, uma vez que os resultados obtidos nos capítulos 5 e 6 demonstram a importância das funções de polarização estendidas para a determinação das propriedades moleculares e termodinâmicas. Como nesse capítulo a discussão gira em torno da obtenção das propriedades dinâmicas da reação, entende-se que o conjunto mPW1K/B4 é o mais indicado para a realização de refinamento. Portanto, cálculos adicionais com a base B3 (seja para B3LYP ou mPW1K) não foram realizados.

A **figura 43** mostra as IRCs obtidas com os funcionais B3LYP e mPW1K e base 6-31+G(2,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correções CP1 e CP2. Com relação ao funcional mPW1K, o potencial CP1 não foi calculado visando uma otimização do tempo de máquina e a relevância dos resultados teóricos.

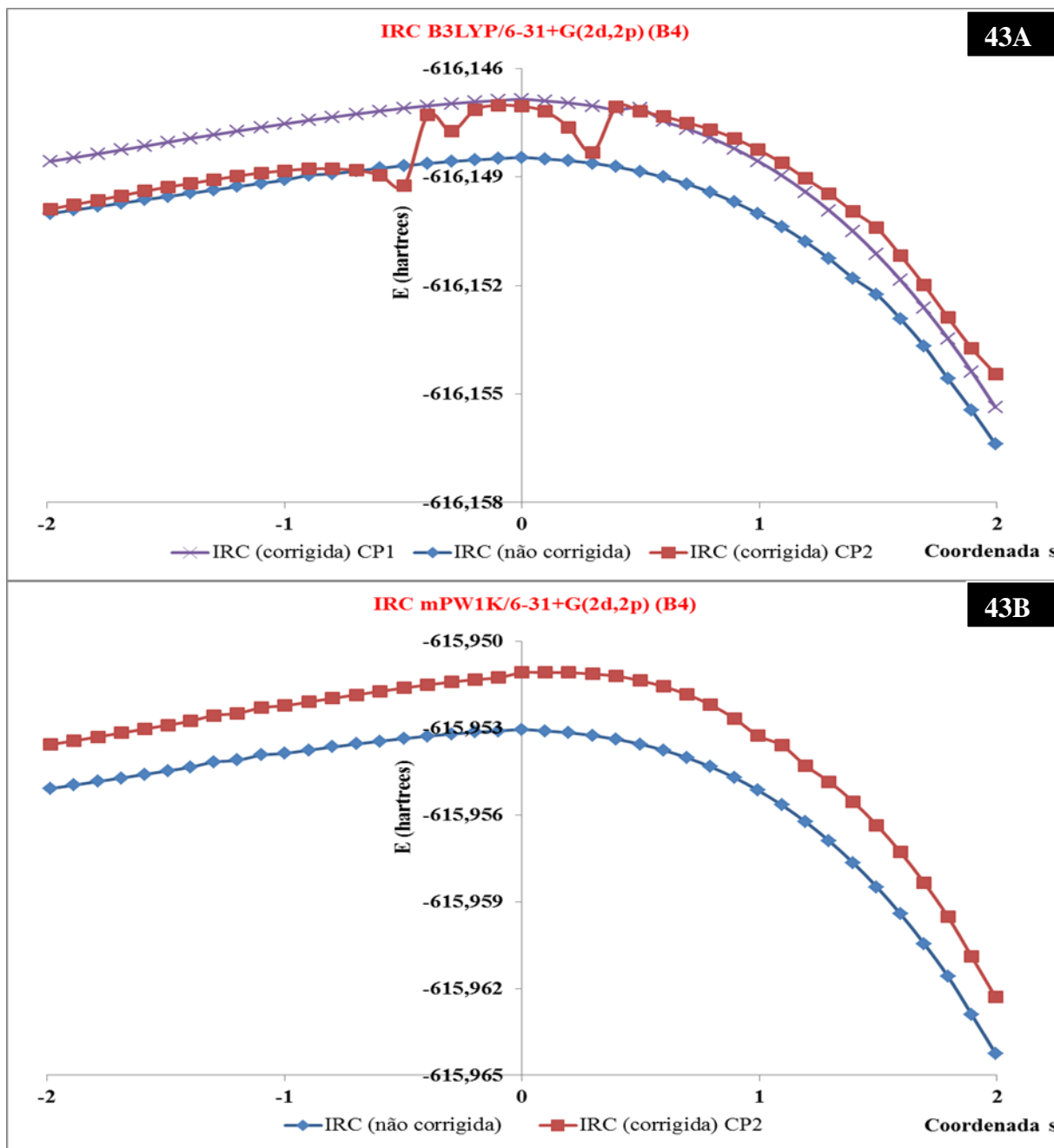


Figura 43 - Região $-2 < s < 2$ para as IRCs 44A: B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4) sem correção para o BSSE, com correção CP1 e correção CP2 e 43B: mPW1K/6-31+G(2d,2p) sem correção para o BSSE e com correção CP2.

Para o funcional B3LYP, a correção CP2 não foi totalmente satisfatória na região entre $-0,5 < s < 0,5$ que é uma região muito importante da IRC pois o estado de transição variacional pode se encontrar nela. O método CP1 se mostra satisfatório ao longo de toda IRC. O principal sucesso do método CP1 em relação a CP2 se dá uma vez que durante a etapa de otimização de um dado ponto na IRC com correção CP1 seus orbitais iniciais para o procedimento SCF são tomados como os orbitais SCF convergidos no cálculo do ponto anterior, o que garante a suavidade da curva gerada. O mesmo não ocorre no procedimento CP2. As energias eletrônicas obtidas com o funcional mPW1K e correções CP2 apresentam bons resultados, sendo que as diferenças entre energias corrigidas (CP2) e não corrigidas (sem correções para BSSE) oscilam entre 0,95 e 1,38 kcalmol⁻¹.

A supermolécula é formada por dois fragmentos isolados (nesse caso, canfeno e O₃) e espera-se que o BSSE seja maior na região que compreende os reagentes isolados e que esse erro diminua com a formação da supermolécula (ozonídeo primário) propriamente dita. De fato, este comportamento pode ser observado, quando se compara a curva CP1 com a curva sem correção para o BSSE em B3LYP 6-31+G(2d,2p) (B4).

A metodologia usada na **seção 7.4.** permite que a avaliação da supermolécula seja realizada em função das energias eletrônicas dos monômeros X , Y , $X(Y)$ e $(X)Y$, todas com correção para o BSSE. O método *counterpoise* foi aplicado sobre os pontos localizados na IRC e as energias eletrônicas foram decompostas, gerando valores para as moléculas designadas. Tais abordagens são ferramentas úteis que possibilitam investigar possíveis causas para o erro gerado pela correção CP2 aplicada ao funcional B3LYP. A **figura 44** mostra as energias eletrônicas dos dímeros e monômeros obtidos com os funcionais B3LYP e mPW1K e base 6-31+G(2d,2p) (B4).

Os cálculos CP2 não mostraram uma curva suave para (Canfeno)O₃. Essa curva, somada às demais componentes, resulta numa curva de potencial com pontos mal descritos na região $s < 0$ e em alguns pontos com $s > 0$ muito próximos do ponto de sela. As imperfeições resultantes nessa curva devem levar a resultados grosseiramente errados de coeficientes de velocidade variacionais. Por isso, os dados B3LYP/B4/CP2 não serão usados para o cálculo variacional (**seção 8.4.**).

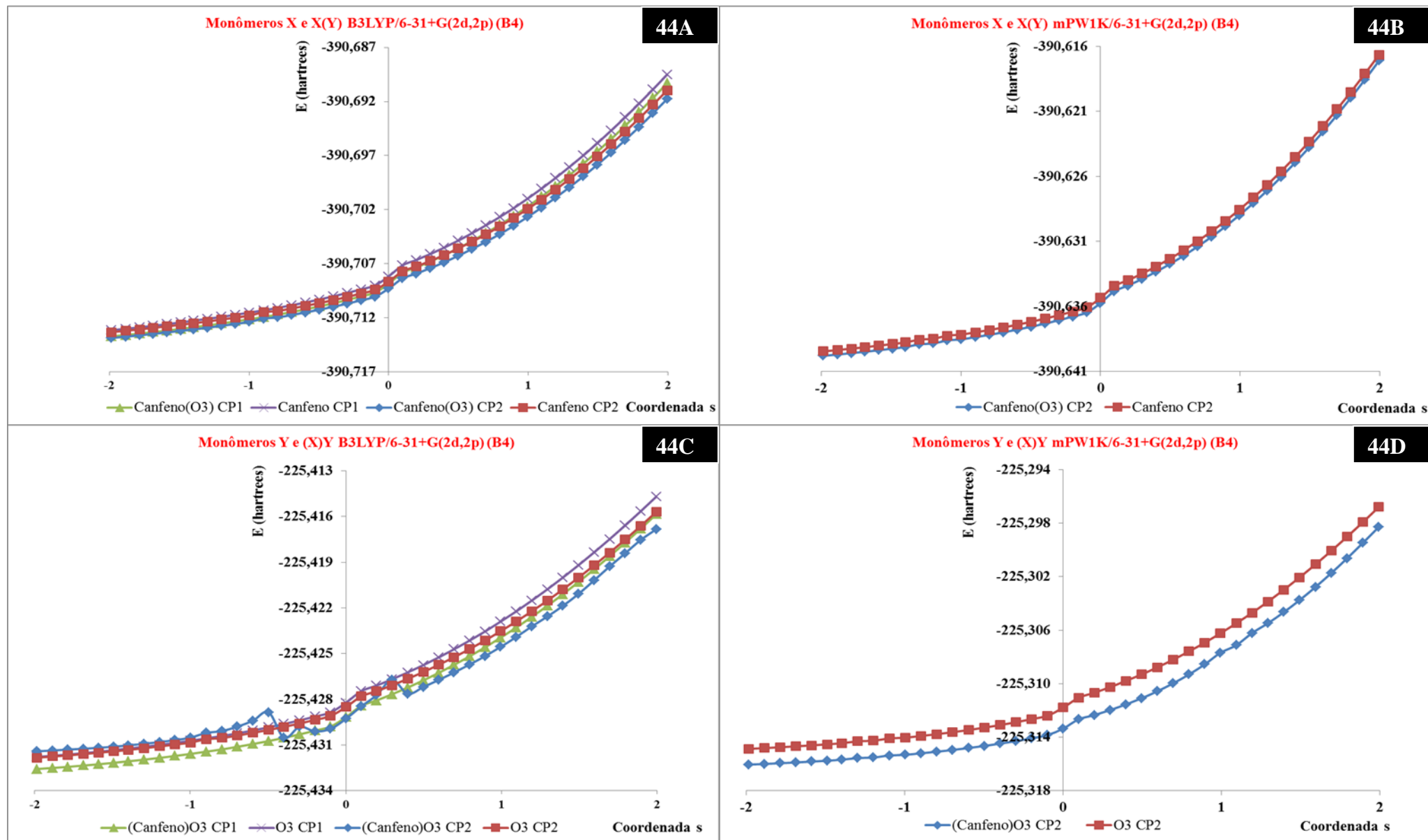


Figura 44 - Energias eletrônicas dos monômeros. 45A: monômeros X e X(Y) para o funcional B3LYP; 45B: monômeros X e X(Y) para o funcional mPW1K; 45C: monômeros Y e (X)Y para o funcional B3LYP e 45D: monômeros Y e (X)Y para o funcional mPW1K. Os cálculos foram realizados com a base 6-31+G(2d,2p) (B4).

A **figura 45** apresenta os potenciais adiabáticos (V_{AG}° , em kcalmol^{-1}) obtidos com os funcionais B3LYP e mPW1K com a base 6-31+G(2d,2p) (B4), na região entre -2 e 2. B3LYP possui potenciais calculados sem correção para o BSSE, correção CP1 e correção CP2, enquanto mPW1K possui potenciais sem correção para o BSSE e CP2. As curvas B3LYP não são totalmente suaves devido a pequenas flutuações nas energias de ponto zero, sendo ainda que a correção para a energia de ponto zero é maior que a diferença de energias eletrônicas e, portanto, pequenos erros nas frequências vibracionais calculadas se propagam em grandes erros na curva de potencial vibracionalmente adiabático. A curva de potencial B3LYP sem correção para o BSSE é mais suave que aquelas obtidas com CP1 e CP2. Esta última apresenta pontos incoerentes, já discutidos, na região que compreende $-1,3 < s < 0,3$. Para mPW1K, os potenciais sem correção para o BSSE e CP2 mostram boa coerência e as diferenças entre os dois casos não ultrapassam $1,5 \text{ kcalmol}^{-1}$.

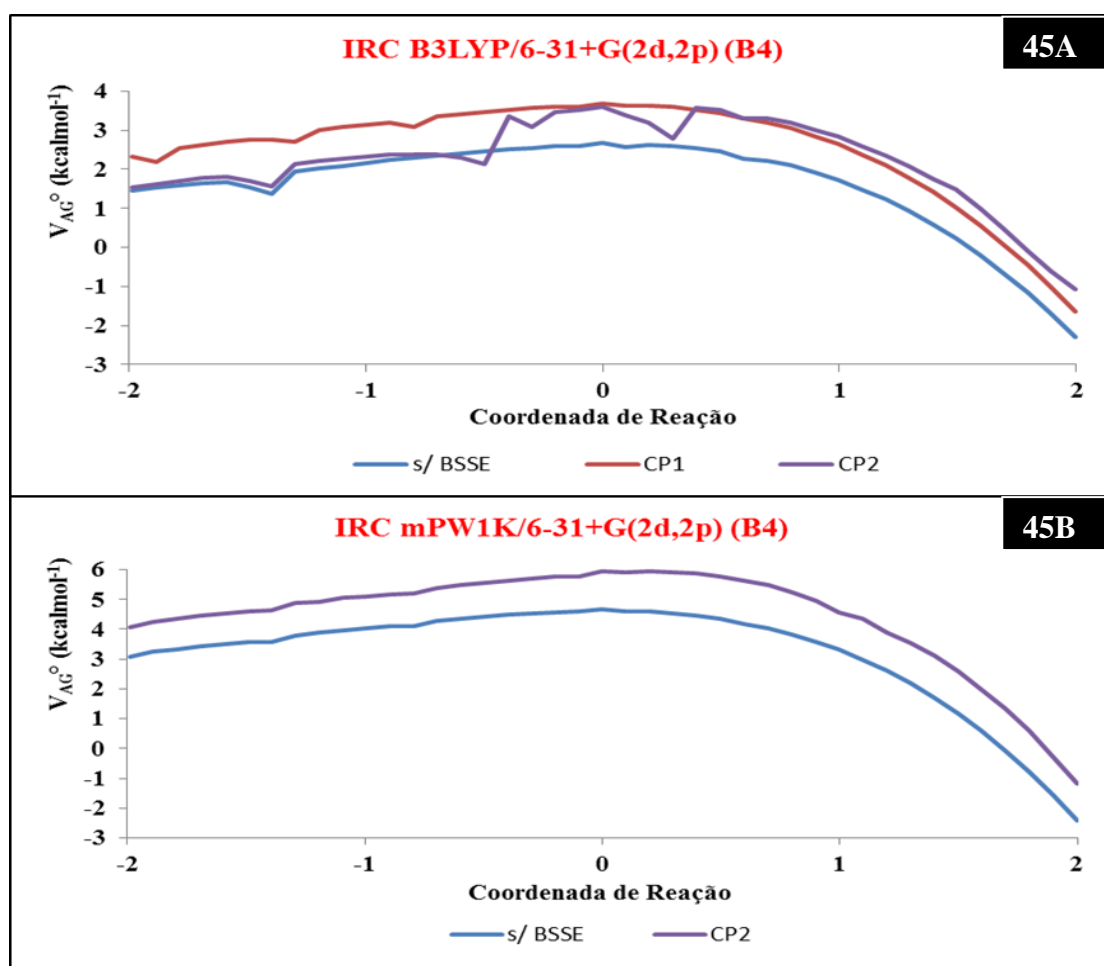


Figura 45 - Potenciais adiabáticos (V_{AG}° , em kcalmol^{-1}) na região $-2 < s < 2$. 43A: B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4) sem correção para o BSSE, com correção CP1 e correção CP2 e 43B: mPW1K/6-31+G(2d,2p) (B4) sem correção para o BSSE e com correção CP2.

8.2 Modificações Estruturais no Caminho de Menor Energia

A inspeção das mudanças nas propriedades geométricas ao longo da IRC pode ser extremamente útil para a análise da dinâmica de uma reação, do ponto de vista do caminho de menor energia. No caso da ozonólise do canfeno, distâncias interatômicas e ângulos de ligação relacionados ao acoplamento do ozônio à dupla ligação do canfeno são bons parâmetros para a discussão de possíveis mudanças estruturais que ocorram ao longo do caminho de menor energia. Adotando o mesmo critério de escolha (com relação aos conjuntos de base), discussões posteriores nesta seção estarão restritas a base 6-31+G(2d,2p) (B4).

Os parâmetros geométricos relacionados aos dois ciclos que compõem a molécula de canfeno, assim com as duas metilas presentes no átomo de carbono vizinho ao carbono C1 da dupla ligação foram emitidos desta discussão. O motivo desta decisão reside no fato de que o detalhamento de possíveis alterações nas duas cadeias carbônicas tomaria demasiada quantidade de tempo, mesmo sabendo que a reação de acoplamento pode provocar mudanças ao longo de praticamente todo conjunto estrutural.

Entre os parâmetros destacados (para melhor visualização e entendimento, ver **figura 37**, página 87) encontram-se as distâncias de ligação C_1C_2 , O_1O_3 , O_2O_3 , d_1 e d_2 e os ângulos de ligação $O_1O_3O_2$ e $C_1C_2H_1H_2$. Tais parâmetros podem ser observados na **figura 46**, na qual estão demonstradas as variações dos parâmetros utilizados no decorrer do caminho de menor energia, com e sem inclusão de correção para o BSSE.

Partindo da região dos reagentes, a dupla ligação do canfeno (CC) aumenta (consequentemente, diminuindo o caráter π da ligação). As ligações dos carbonos da dupla e dos oxigênios terminais do ozônio (OC e OC ter, sendo OC ter referente ao carbono terminal da dupla ligação, o qual contém os dois átomos de hidrogênio) diminuem consideravelmente, sendo este efeito um pouco mais proeminente em OC ter. Além disso, o acoplamento do ozônio ocorre primeiro através do carbono terminal.

As distâncias entre o átomo central do ozônio e os demais (OO e OO ter, com este último fazendo analogia direta a CC ter, ou seja, o átomo de ozônio que acopla com o carbono terminal). Tais distâncias aumentam (embora estes aumentos não sejam desprezíveis) visto que a ligação CC também aumenta. O ângulo de ligação (OOO) aumenta relativamente pouco (em torno de 0,14 angstroms, em todas as situações) e o ângulo diedro (CCHH) aumenta (50° aproximadamente, nos dois funcionais) de tal maneira que altera a

planaridade da ligação CC, a qual pode ser facilmente observada com o deslocamento (para baixo do plano CC) dos átomos de hidrogênio terminais.

De maneira geral, não foram observadas diferenças (significativas) para os critérios geométricos adotados entre as IRCs otimizadas com CP1 e aquelas otimizadas sem correção para o BSSE. Diferenças acima de $1,0^\circ$ foram observadas somente para o ângulo diedro CCHH (na região $0 < s < 4$), quaisquer que sejam os funcionais. Portanto, aparentemente, o efeito da otimização de geometria em PES's a partir do método *counterpoise* não mostrou novas tendências. Apesar disso, poucas informações são encontradas na literatura a respeito dos efeitos provocados pela aplicação desta metodologia, considerando o fato de que poucos trabalhos abordam o método *counterpoise* (principalmente em se tratando de sistemas de tamanho moderado a grande, como é o caso do canfeno).

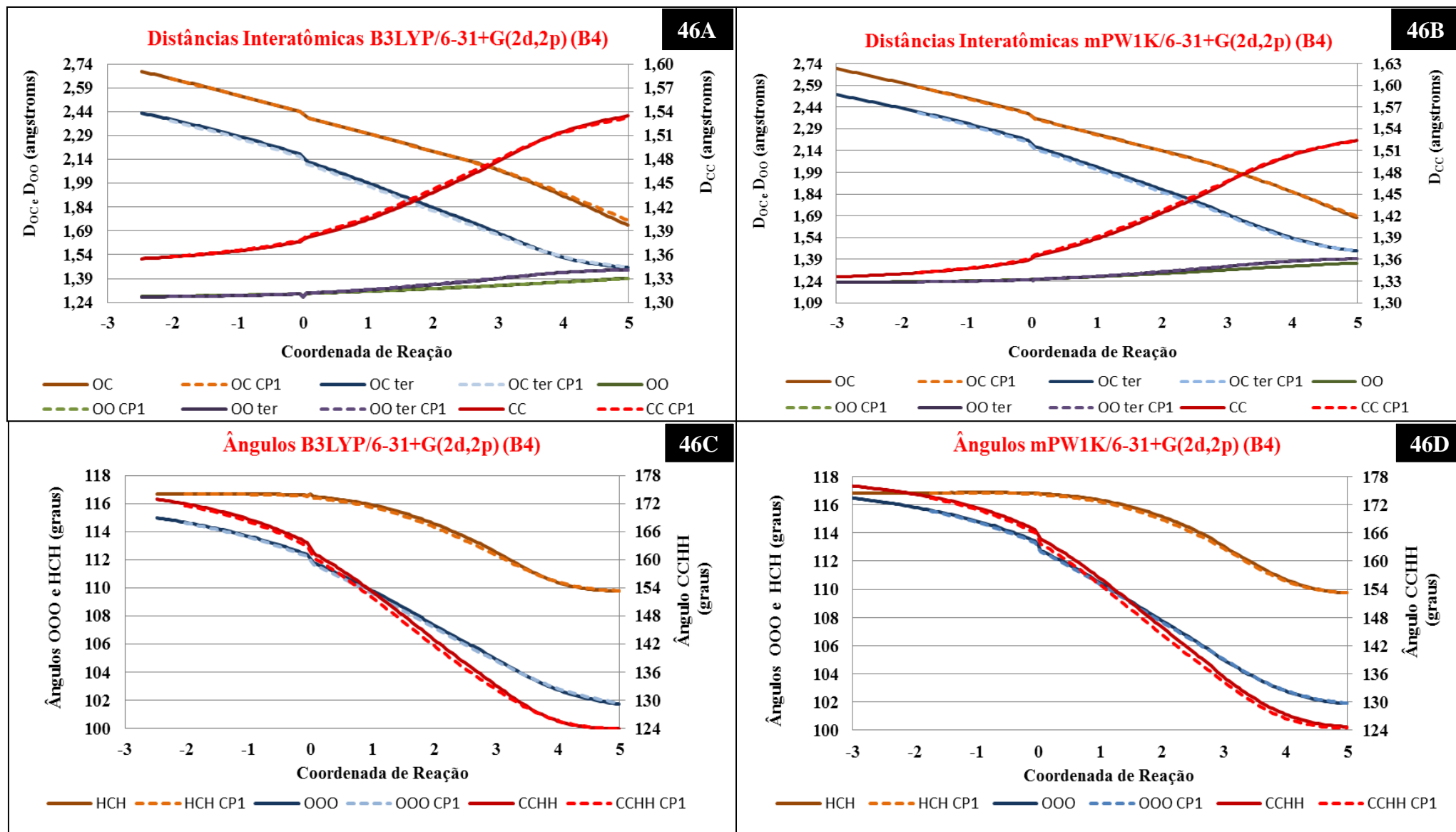


Figura 46 - Distâncias interatômicas e ângulos nas IRCs. 46A e 46B : distâncias interatômicas obtidas com os funcionais B3LYP e mPW1K, respectivamente; 46C e 46D: ângulos obtidos com os funcionais B3LYP e mPW1K, respectivamente. Os cálculos foram realizados com a base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1.

8.3 Intermediário Pré-Barreira

Como visto na **seção 8.1**, os pontos de sela B3LYP/B1 e B3LYP/B3 estão abaixo de zero enquanto B3LYP/B4, mPW1K/B3 e mPW1K/B4 estão acima de zero. Ainda que os resultados obtidos com a base B4 possam ser apontados como os melhores resultados, a localização do ponto de sela com energia menor que a dos reagentes, tal como sugerido pelos resultados obtidos com as bases B1, B2 e B3 com os funcionais B3LYP e MPW1PW91 (tabela 18, página 92) ainda se mostra um ponto a ser esclarecido.

A implicação de se localizar um ponto de sela com energia inferior a dos reagentes é a localização de mais um ponto estacionário, um intermediário pré-barreira (ou intermediário de van der Waals), pelo qual os reagentes passam antes de atingir o ponto de sela. Complexos de van der Waals são comuns na maioria das reações químicas que envolvem quebra de ligação, devido às interações de longa distância entre os reagentes. Podem ser observados na maioria das representações quanto mecânicas de perfis de reação, mas são normalmente ignorados desde que não afetem significativamente a cinética da reação (IDABOY *et al.*, 2000), o que depende das diferenças de energia entre reagentes e o intermediário pré-barreira e o intermediário e o ponto de sela.

Estudos teóricos da ozonólise do eteno e do isopreno indicaram que as energias de ativação obtidas pelos métodos B3LYP e MP2 são negativas (OLZMANN *et al.*, 1997; ZHANG, ZHANG, 2002). Baseado nestas evidências, JIANG *et al.* sugerem que a reação de ozonólise do limoneno passe por um complexo de van der Waals antes de chegar ao estado de transição. Os autores estudaram quatro diferentes possibilidades de adição de ozônio ao limoneno, as quais correspondem às duas duplas ligações (endocíclica e exocíclica), sendo que foram consideradas duas orientações diferentes para cada dupla (denominadas no artigo como 1-endo, 2-endo, 1-exo e 2-exo). Foram obtidos quatro estados de transição (TS1, TS2, TS3 e TS4) que levam à formação de ozonídeos primários. Para cada estado de transição foi feito o cálculo de IRC e demonstrou-se que cada estado de transição corresponde a apenas um produto final (PO1, PO2, PO3 e PO4). A partir da definição dos caminhos de reação foram encontrados complexos nos caminhos de reação mais favoráveis (adições às duplas 1-endo e 1-exo), enquanto que nos outros dois caminhos de reação (adições às duplas 2-endo e 2-exo) não foram observados complexos. Coeficientes de velocidade foram calculados (segundo a TST convencional), porém não fica claro nesse artigo como a participação do intermediário pré-barreira foi tratada para o cálculo dos coeficientes de velocidade e o quanto o

intermediário afeta a cinética de ozonólise do limoneno. Essa discussão também não é encontrada em demais artigos na literatura que tratam do problema da ozonólise de terpenos do ponto de vista teórico.

Para confirmar a localização de um complexo de van der Waals no caminho de reação de ozonólise do canfeno, assim como entender sua contribuição para a dinâmica desta reação, será apresentada nas próximas páginas a análise sistemática realizada acerca da participação de um complexo de van der Waals na reação.

Essa análise se baseia em:

- Otimização de geometria do ponto mais distante encontrado na IRC obtida em nível B3LYP/B1 (a que atingiu, na região dos reagentes, os valores mais distantes do ponto de sela) e confirmação do caráter de mínimo local a partir do cálculo de frequências vibracionais;
- Correções da energia eletrônica para o erro de superposição de base, usando os métodos CP1 e CP2 discutidos anteriormente;
- Otimização de geometrias e cálculos de frequências vibracionais, partindo da geometria otimizada em nível B3LYP/B1, em nível B3LYP com bases B2, B3 e B4 e em nível mPW1K com bases B1, B2, B3 e B4;
- Comparação e interpretação dos resultados obtidos.

As geometrias do (provável) intermediário pré-barreira e o ponto de sela são semelhantes, com distâncias entre os carbonos da dupla ligação do canfeno e os átomos terminais do ozônio (OC e OC ter) maiores no ponto de sela. As distâncias obtidas com a correção CP1 são um pouco maiores que as distâncias obtidas sem correção BSSE, embora estes aumentos não ultrapassem 1 angstrom. A sistemática de comparação usada durante todo o trabalho (referente ao aumento da base com o mesmo funcional e o aumento de bases iguais em diferentes funcionais) não foi realizada devido ao grande caráter aleatório das tendências observadas. Apesar disso, de maneira geral, as bases com funções de polarização do tipo 2d e 2p (B2 e B4) possuem maiores distâncias, tanto para os cálculos CP1 quanto para os cálculos sem correção para o BSSE.

Os valores (com e sem correção para o BSSE) de energia eletrônica, energia de ponto zero e contribuições térmicas estão presentes na **tabela 21**. Esses dados são utilizados para o cálculo de propriedades termodinâmicas relevantes para a investigação acerca do complexo de van der Waals, presentes na **tabela 22**.

Tabela 21 - Valores de energia eletrônica, E, energia de ponto zero, E^o, e contribuições térmicas para a entalpia e para a energia livre de Gibbs, CT_H e CT_G, respectivamente. Energias estão expressas em hartrees e contribuições térmicas em kcalmol⁻¹. Os valores foram obtidos em níveis B3LYP e mPW1K em diferentes bases^a (com e sem correção para o BSSE).

	B3LYP				mpW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
E ^b	-616,088719	-616,133000	-616,132671	-616,153087	-615,90004	-615,946760	-615,935700	-615,959950
E ^c	-616,084375	-616,128093	-616,131166	-616,152390	-615,897255	-615,943592	-615,934010	-615,959061
E ^d	-616,083769	-616,127010	-616,130940	-616,153158	-615,895810	-615,941750	-615,934310	-615,960020
Reagentes isolados	-616,082855	-616,12693	-616,128881	-616,150535	-615,896520	-615,942920	-615,933250	-615,958210
E ^{ob}	155,213210	154,141140	153,88582	153,585620	160,003840	158,822970	158,873090	158,255830
E ^{oc}	154,809770	153,846210	153,843500	153,488240	159,678310	158,446000	158,863950	158,206060
E ^{od}	155,218160	154,147120	153,887550	153,585549	160,008070	158,827980	158,874480	158,255760
Reagentes isolados	154,272520	153,394190	153,231290	152,964140	159,402920	158,206040	158,370510	157,896110
CT _H ^b	164,438990	163,504000	163,347120	163,063490	169,289640	168,131890	168,287510	167,243300
CT _H ^c	164,376240	163,461970	163,342100	163,055336	168,6947700	166,968100	168,303200	167,793036
CT _H ^d	164,438990	163,504000	163,347120	163,063490	169,289640	168,131890	168,287510	167,243300
Reagentes isolados	163,315570	162,297300	162,141050	161,85616	168,1017700	166,941500	167,096500	166,333940
CT _G ^b	129,381890	127,876000	126,942130	126,669160	133,399210	132,262790	131,598250	131,324670
CT _G ^c	126,878120	125,908630	126,187240	125,921177	131,776470	132,105290	131,322160	129,422050
CT _G ^d	129,381890	127,876000	126,942130	126,669160	133,399210	132,262790	131,598250	131,324670
Reagentes isolados	118,871730	117,996980	117,825670	117,573410	124,173560	122,960580	123,130010	122,658750

^a: **B1**: 6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: Resultados sem correção para o BSSE.

^c: Resultados corrigidos com método CP1.

^d: Resultados corrigidos com método CP2.

Tabela 22 - Diferença de energia eletrônica, ΔE , diferença de energia eletrônica corrigida por energia de ponto zero, ΔE° , diferença de entalpia, ΔH e diferença de energia livre de gibbs, ΔG . Todos os valores estão expressos em kcalmol⁻¹. Entalpias e Energias livre de Gibbs calculadas a 298,15K. Em todos os cálculos, os valores correspondentes aos reagentes isolados foram assumidos como zero (ver valores absolutos correspondentes aos reagentes na tabela 21). Todos os cálculos foram obtidos em níveis B3LYP e mPW1K em diferentes bases^a.

	B3LYP				mPW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
ΔE^b	-3,679	-3,808	-2,378	-1,601	-2,208	-2,409	-1,534	-1,092
ΔE^c	-0,954	-0,730	-1,434	-1,164	-0,461	-0,421	-0,477	-0,535
ΔE^d	-0,573	-0,050	-1,292	-1,645	0,445	0,734	-0,665	-1,135
ΔE^{ob}	-2,739	-3,062	-1,723	-0,979	-1,607	-1,792	-1,032	-0,732
ΔE^{oc}	-0,417	-0,278	-0,340	-0,640	-0,186	-0,181	0,017	-0,225
ΔE^{od}	0,367	0,696	-0,637	-1,024	1,046	1,351	-0,162	-0,776
ΔH^b	-2,557	-2,602	-1,172	-0,395	-1,021	-1,220	-0,344	-0,183
ΔH^c	0,107	0,435	-0,232	0,035	1,264	-0,395	0,730	0,925
ΔH^d	0,549	1,156	-0,085	-0,438	1,633	1,924	0,525	-0,226
ΔG^b	6,830	6,070	6,738	7,494	7,017	6,892	6,933	7,573
ΔG^c	7,052	7,182	6,928	7,184	8,274	6,882	7,715	6,229
ΔG^d	9,936	9,828	7,824	7,449	9,671	10,036	7,803	7,530

^a: **B1**: 6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: Resultados sem correção para o BSSE.

^c: Resultados corrigidos com método CP1.

^d: Resultados corrigidos com método CP2.

Os dados na tabela 22 conduzem ao entendimento dos perfis de energias relativas aos reagentes isolados (tomados como zero de energia) em diferentes descrições da supermolécula, como mostra a **figura 47**. A correção para o BSSE é significativa para quase todos os níveis de teoria usados, mas a contribuição deste efeito vai diminuindo conforme a base aumenta, sendo a correção CP2 maior que CP1 na maior parte das situações. Entretanto, a base 6-31+G(2d,2p) (B4) com o funcional B3LYP e as bases 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4) com o funcional mPW1K não possuem tais comportamentos, exceto pelos valores de energia livre de Gibbs ($G_{298,15K}$, $P = 1$ bar) em mPW1K/6-31+G(d,p) (B3). As energias eletrônicas (E) obtidas com mPW1K/B1/CP2 e mPW1K/B2/CP2 e com a introdução da correção de ponto zero (E°) em B3LYP/B1/CP2, B3LYP/B2/CP2, mPW1K/B1/CP2 e mPW1K/B2/CP2 sugerem a supermolécula com energia superior aos reagentes isolados (portanto instável do ponto de vista energético), mas estável nas demais descrições.

Ainda que efeitos entrópicos não estejam sendo considerados nesta etapa da análise, do ponto de vista entálpico podemos sugerir (na grande maioria dos casos) que não ocorre a formação de um complexo de van der Waals com a inclusão das correções CP1 e CP2. Esta tendência é mais proeminente no escopo de dados do funcional mPW1K. Finalmente, a contribuição entrópica mostra tendência inversa com relação ao primeiro termo de energia analisado, a energia eletrônica (E). Os valores de $G^{298,15K}$ calculados estão na faixa de 6 a 10 kcalmol⁻¹. Numa situação de equilíbrio não ocorre favorecimento para a existência de um intermediário, e um possível equilíbrio entre reagentes isolados e complexo de van der Waals tende ao primeiro. Ou seja, o complexo não pode ser caracterizado como um ponto estacionário localizado na superfície de Gibbs.

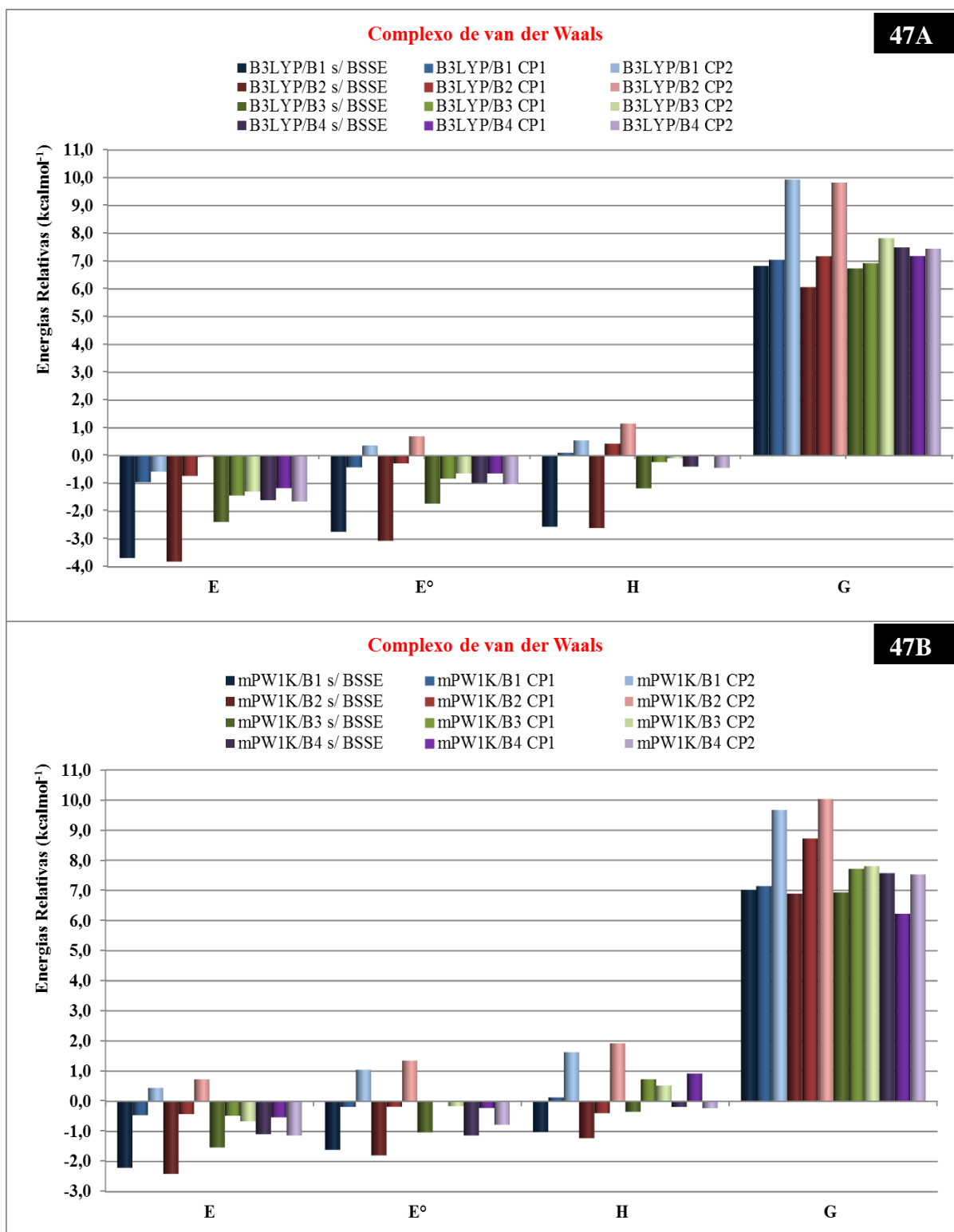


Figura 47 - Energias relativas (sem correção para o BSSE, com correção CP1 e correção CP2) avaliadas frente aos reagentes isolados (tomados como zero de energia) para o funcional B3LYP (47A) e mPW1K (47B) nas bases 6-31G(d) (B1), 6-31G(2d,2p) (B2), 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).

8.4. Cálculo Variacional

A teoria de estado de transição variacional canônica (CVT) tem sido empregada com sucesso em muitas reações e mostrou-se um método muito eficiente para o cálculo de coeficientes de velocidade. Sendo assim, este método foi usado para estudar a etapa elementar da reação de ozonólise do canfeno, em uma considerável faixa de temperatura. Na troposfera, a temperatura diminui com o aumento da altitude, sendo que no limite de altitude superior da troposfera a temperatura mínima é de aproximadamente -56°C (217K) enquanto que no nível do mar é em média 15°C (288°K). Assim, seria suficiente considerar o intervalo de temperaturas de 200 a 300K para a determinação dos coeficientes de velocidade. Entretanto, uma faixa mais abrangente de 100 – 1000K foi escolhida para investigar a relação entre temperatura e constante de velocidade e o efeito variacional.

No procedimento variacional canônico a energia livre de Gibbs (ΔG) é expressa em função da coordenada de reação s e da temperatura T . O valor de ΔG varia no decorrer de toda a coordenada, sendo esta variação feita para cada temperatura. A partir do valor máximo de ΔG , obtido quando a coordenada s é na maior parte dos casos diferente de zero (ou seja, o estado de transição não está localizado no ponto de sela), o novo coeficiente de velocidade canônico será menor em comparação ao valor calculado pela teoria de estado de transição convencional (assumindo que se parta de valores de ΔG menores que o respectivo valor experimental).

Para o cálculo das constantes de velocidade variacionais, quarenta pontos localizados na região do ponto de sela ao longo do caminho de menor energia foram selecionados (a partir do estado de transição), sendo vinte pontos para o lado dos reagentes e vinte para o lado do produto. As constantes de velocidade foram calculadas no modo variacional canônico, no qual a curva de potencial foi projetada numa curva de energia de Gibbs e um máximo de energia foi obtido para cada temperatura variando a coordenada de reação s para a localização do estado de transição variacional.

Na **tabela 23** são apresentados os deslocamentos da coordenada s , valores máximos de ΔG (ΔG^{var} , em kcalmol⁻¹) e constantes de velocidade minimizada variacionalmente ($k^{\text{cvt}}(T)$, em cm³.molécula⁻¹.s⁻¹) obtidas na faixa de 100 – 1000K. As informações presentes foram usadas como referência para as considerações acerca do cálculo variacional.

Tabela 23 - Deslocamentos variacionais da coordenada s (partindo de $s = 0$, em unidades de bohr.uma^{1/2}), valores máximos de ΔG (ΔG^{var} , em kcalmol⁻¹) e coeficientes de velocidade (cm³.molécula⁻¹.s⁻¹) obtidos variacionalmente na faixa de 100 – 1000 K. Os valores foram calculados com os funcionais B3LYP com a base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1 e mPW1K com as bases 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).

Funcional/ Base	Temperatura (K)	Coordenada s (bohr.uma ^{1/2})	ΔG^{var} (s, T) (kcalmol ⁻¹)	$k^{\text{cvt}}(T)$ (cm ³ .molécula ⁻¹ .s ⁻¹)
B3LYP/B4	100	0,07	6,21	1,02x10 ⁻²¹
	200	0,14	10,37	5,87x10 ⁻¹⁹
	298	0,21	14,50	5,86x10 ⁻¹⁸
	400	0,29	18,77	2,47x10 ⁻¹⁷
	500	0,35	22,93	6,58x10 ⁻¹⁷
	600	0,41	27,07	1,38x10 ⁻¹⁶
	700	0,47	31,18	2,51x10 ⁻¹⁶
	800	0,52	35,26	4,22x10 ⁻¹⁶
	900	0,57	39,33	6,68x10 ⁻¹⁶
1000	0,61	43,38	9,76x10 ⁻¹⁶	
B3LYP/B4/CP1	100	0,04	7,22	4,83x10 ⁻²⁴
	200	0,10	11,38	4,49x10 ⁻²⁰
	298	0,17	15,50	1,10x10 ⁻¹⁸
	400	0,24	15,58	7,16x10 ⁻¹⁸
	500	0,30	19,75	2,44x10 ⁻¹⁷
	600	0,36	23,90	6,12x10 ⁻¹⁷
	700	0,41	28,03	1,26x10 ⁻¹⁶
	800	0,46	32,12	2,28x10 ⁻¹⁶
	900	0,51	36,20	3,78x10 ⁻¹⁶
1000	0,55	40,25	5,92x10 ⁻¹⁶	
mPW1K/B3	100	0,09	6,45	3,23x10 ⁻²²
	200	0,15	10,65	2,93x10 ⁻¹⁹
	298	0,21	14,82	3,52x10 ⁻¹⁸
	400	0,28	19,15	1,59x10 ⁻¹⁷
	500	0,34	23,36	4,37x10 ⁻¹⁷
	600	0,39	27,55	9,37x10 ⁻¹⁷
	700	0,44	31,72	1,73x10 ⁻¹⁶
	800	0,49	35,86	2,89x10 ⁻¹⁶
	900	0,53	39,98	4,56x10 ⁻¹⁶
1000	0,57	44,09	6,80x10 ⁻¹⁶	
mPW1K/B4	100	0,02	8,23	3,18x10 ⁻²⁶
	200	0,07	12,45	3,14x10 ⁻²¹
	298	0,13	16,64	1,69x10 ⁻¹⁹
	400	0,19	20,98	1,60x10 ⁻¹⁸
	500	0,24	25,21	6,81x10 ⁻¹⁸
	600	0,29	29,42	1,96x10 ⁻¹⁷
	700	0,34	33,60	4,34x10 ⁻¹⁷
	800	0,38	37,76	8,15x10 ⁻¹⁷
	900	0,42	41,90	1,43x10 ⁻¹⁶
1000	0,46	46,02	2,39x10 ⁻¹⁶	

A **figura 48** apresenta os valores de ΔG^{var} e deslocamento variacional da coordenada s , na faixa de 100 – 1000K. O efeito variacional a 298K é muito baixo. As diferenças entre os valores ΔG^{var} e ΔG^{TST} para os níveis de cálculo B3LYP/B4, B3LYP/B4/CP1, mPW1K/B3 e mPW1K/B4 são 0,03, 0,01, 0,02 e 0,03 kcalmol⁻¹, respectivamente.

A adição de funções de polarização no funcional mPW1K gerou aumentos nos valores de ΔG^{var} , os quais aumentam com a elevação da temperatura e oscilam entre 1,78 (100K) e 1,93 kcalmol⁻¹ (1000K). Para o funcional B3LYP, a inclusão da correção CP1 segue a mesma tendência de aumento que a observada em mPW1K. Entretanto, a diferença entre os dados obtidos com a correção CP1 e os dados obtidos sem BSSE diminuem com o aumento da temperatura e variam entre 1,01 (100K) e 0,90 kcalmol⁻¹ (1000K).

O deslocamento variacional da coordenada s é muito pequeno, mesmo em altas temperaturas. A adição de funções de polarização no funcional mPW1K diminui os deslocamentos variacionais, sendo este efeito maior (e contrário) ao observado na inclusão da correção CP1 no funcional B3LYP. Nas duas situações os efeitos são magnificados pelo aumento da temperatura. No primeiro caso os abaixamentos variam de 0,07 a 0,11 enquanto no segundo caso os aumentos variam de 0,03 a 0,06. Os valores estão em bohr.uma^{1/2}.

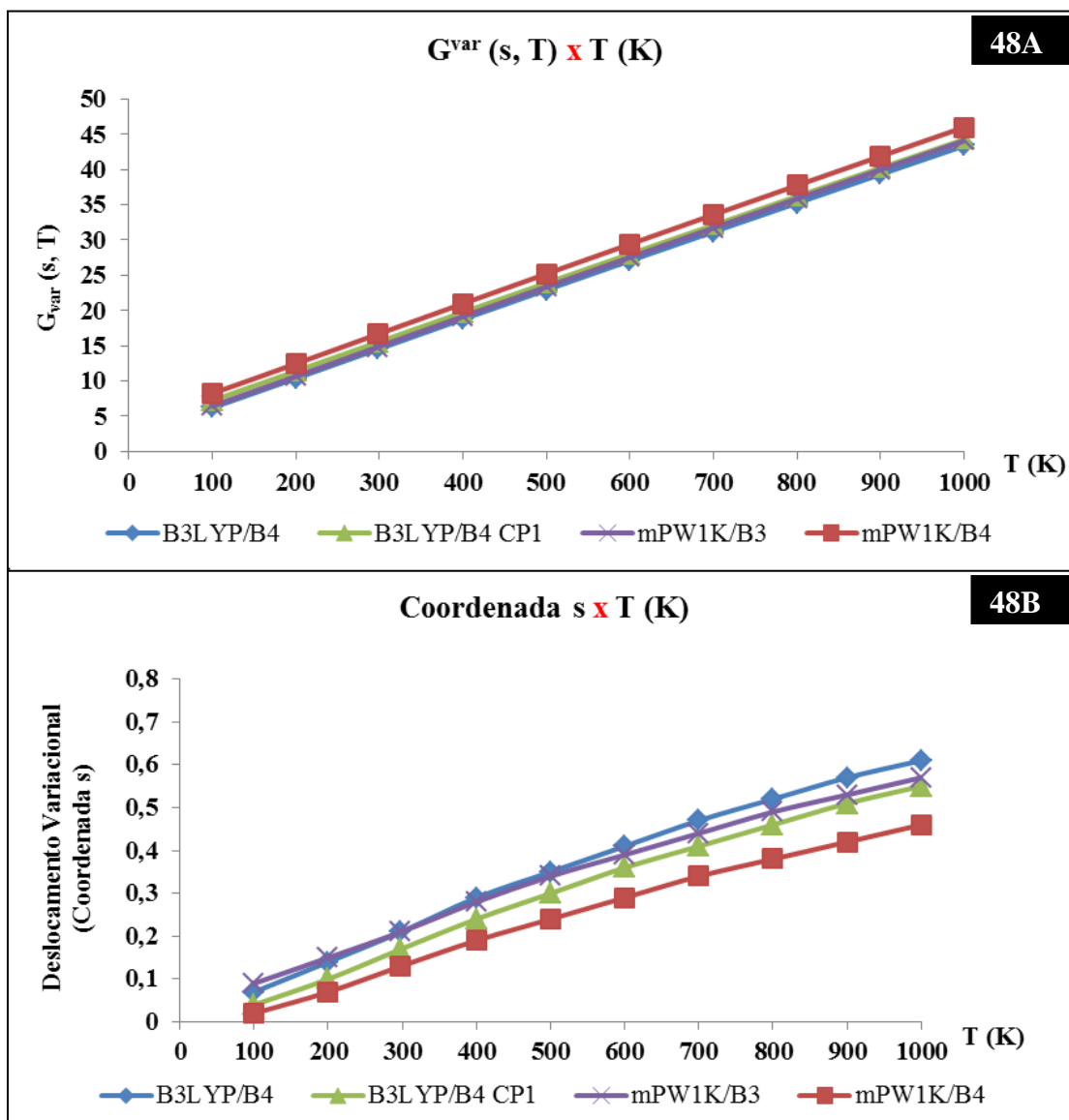


Figura 48 - 48A: Valores de variação da energia livre de Gibbs variacional (ΔG^{var} , em kcalmol⁻¹) e 48B: Deslocamento variacional da coordenada s . Todos os valores estão na faixa de 100 – 1000K e foram calculados com os funcional B3LYP e base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1 e o funcional mPW1K com as bases 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).

Para efeito de comparação, os coeficientes de velocidade calculados por CVT na faixa de 100 – 1000K estão presentes na **figura 49**. Pode ser observado que os coeficientes calculados possuem praticamente a mesma tendência de variação em altas temperaturas (principalmente na faixa de 800 – 1000K). Além disso, quanto maior o módulo de $\ln [k]$, menor a constante de velocidade variacional canônica. Logo, os coeficientes de velocidade aumentam com o aumento da temperatura, sendo que as diferenças entre os coeficientes calculadas com diferentes funcionais e bases começam a ficar visualmente mais perceptíveis em baixas temperaturas.

Os valores de coeficientes de velocidade variacionais, a 298K, estão destacados na tabela 23. Os coeficientes de velocidade calculados pela TST foram apresentados na tabela 20 (página 108) e servem de comparação para os coeficientes variacionais. Os coeficientes TST são no máximo 1,06 vezes maiores que aquelas obtidas pelo método CVT, o que sugere que a magnitude do efeito variacional é muito pequena. As curvas dos coeficientes variacionais apresentam comportamento tipo Arrhenius considerando a dependência explícita do fator pré-exponencial com a temperatura.

Entre todos os valores calculados a 298K, o resultado B3LYP/B4/CP1 apresentou um excelente acordo com o valor experimental mais confiável, $1,10 \times 10^{-18}$ e $0,9 \times 10^{-18}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Nossa constante é 1,22 vezes maior que a referência citada. Os demais resultados apresentaram uma margem de erro grande com relação ao valor experimental. O principal motivo deste erro está relacionado com o baixo efeito variacional observado, o que se reflete em baixo valor de ΔG^{var} (consequentemente, maior desvio entre o valor variacional calculado e o valor experimental).

A comparação entre os níveis de cálculo B3LYP/B4 e B3LYP/B4/CP1 indica que a inclusão do método CP1 diminui consideravelmente os coeficientes de velocidade variacionais (em baixas temperaturas, visto que em altas temperaturas este efeito tende a diminuir). Entretanto, a magnitude da diminuição dos coeficientes variacionais torna-se muito mais evidente entre mPW1K/B3 e mPW1K/B4 (em baixas temperaturas).

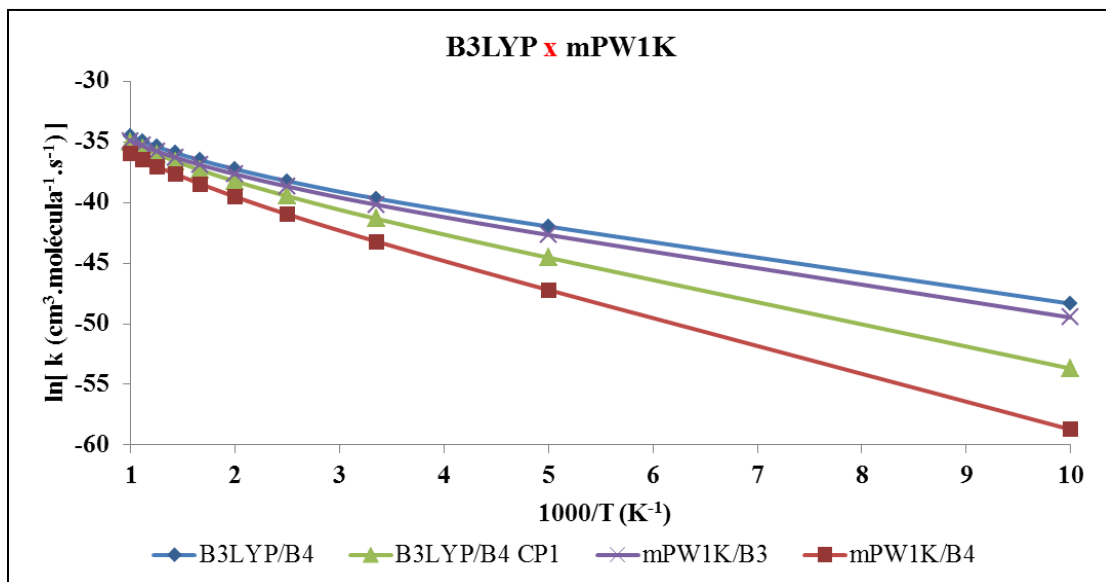


Figura 49 - Coeficientes de velocidade calculados com o método CVT na faixa de 100 – 1000K. Os cálculos foram feitos com o funcional B3LYP e base 6-31+G(2d,2p) (B4), sem correção para o BSSE e com correção CP1 e o funcional mPW1K com as bases 6-31+G(d,p) (B3) e 6-31+G(2d,2p) (B4).

8.5. CONCLUSÕES PARCIAIS 4

A energia eletrônica na região dos reagentes com as bases 6-31G(d) (B1) e 6-31+G(d,p) (B3) encontra-se abaixo de zero e com a base 6-31+G(2d,2p) (B4) está acima do zero de energia. Os níveis de teoria B3LYP/B1 e B3LYP/B3 possuem pontos de sela abaixo de zero, enquanto que em B3LYP/B4, mPW1K/B3 e mPW1K/B4 os pontos de sela estão acima de zero. A topologia da PES obtida em nível de teoria B3LYP/B1 indica um perfil do tipo *loose*, com baixa curvatura e topo da barreira pouco definido.

A correção CP2 aplicada no funcional B3LYP não mostrou bons resultados, principalmente na região entre $-0,5 < s < 0,5$, a qual tem grande importância pois o estado de transição variacional pode estar localizado nesta faixa. O método CP1 mostrou boa aplicação ao longo de toda IRC. O dímero (Canfeno) O_3 não apresentou uma curva suave e que em conjunto com as outras moléculas gerou uma curva de potencial com as imperfeições que podem ser vistas com o método CP2. As curvas de potencial adiabático B3LYP apresentaram pequenas flutuações nas energias de ponto zero. Pequenos erros no cálculo das frequências vibracionais geram erros enormes nos valores de potencial adiabático.

As variações das propriedades geométricas ao longo do caminho de menor energia foram avaliadas por meio de distâncias interatômicas e ângulos de ligação associados ao acoplamento do ozônio à dupla ligação do canfeno. As diferenças entre os critérios geométricos adotados com o método CP1 e aqueles sem correção para o BSSE foram baixas. Desvios acima de $1,0^\circ$ foram encontrados apenas para o ângulo diedro, tanto para o funcional B3LYP como para mPW1K. De certa forma são encontrados poucos estudos a respeito da aplicação do método *counterpoise*, o que sugere que mais investigações sejam feitas, principalmente em reações de interesse atmosférico.

As correções CP1 e CP2 perderam suas relevâncias com o aumento da base. De maneira geral, os valores corrigidos por CP2 foram maiores que os respectivos valores corrigidos por CP1. Porém, com os níveis de teoria B3LYP/6-31+G(2d,2p) (B4), mPW1K/6-31+G(d,p) (B3) e mPW1K/6-31+G(2d,2p) (B4) não foi observado este comportamento. A única situação dentro deste conjunto de dados que preservou a tendência observada para as correções CP1 e CP2 é a energia livre de Gibbs calculada com mPW1K/6-31+G(d,p) (B3). Em alguns casos os valores de energia eletrônica (E) e energia eletrônica com correção de ponto zero (E°) encontraram-se acima do zero de energia, o que caracterizou a supermolécula com valores de energia maiores com relação aos reagentes isolados.

Para a maior parte dos casos, os valores de entalpia calculados com as correções CP1 e CP2 não indicaram a formação de um complexo van der Waals. A inclusão de termos entrópicos forneceu valores de $\Delta G^{298,15K}$ entre 6 e 10 kcalmol⁻¹. Tais valores nos permitiram concluir que o complexo de van der Waals não é favorecido, tendo em vista que seus valores de $\Delta G^{298,15K}$ são maiores em comparação aos reagentes isolados, que foram assumidos como sendo zero de energia.

A teoria de estado de transição variacional canônica (CVT) foi empregada na faixa de 100 – 1000K e foram feitas relações entre temperatura, constante de velocidade e efeito variacional. O efeito variacional observado foi muito baixo, o que fica evidente pelas diferenças entre os valores de ΔG^{var} e ΔG^{TST} , as quais não ultrapassam 0,03 kcalmol⁻¹. O aumento da temperatura resulta no aumento de ΔG^{var} e no deslocamento variacional da coordenada *s*. Consequência direta do baixo efeito variacional é o pequeno deslocamento da coordenada *s*, até mesmo em elevadas temperaturas.

Os coeficientes de velocidade variacionais calculados possuem o mesmo perfil em altas temperaturas e aumentam com o aumento da temperatura. Em baixas temperaturas as diferenças entre os coeficientes calculados ficaram mais evidentes. Os coeficientes calculados com TST a 298K são pouco maiores (um fator máximo de 1,06 foi encontrado) que os coeficientes obtidos com CVT, o que reforça o argumento de que o efeito variacional é baixo. As curvas variacionais apresentaram comportamento tipo Arrhenius, com o valor dos coeficientes aumentando com o aumento da temperatura. A constante variacional calculada com B3LYP/B4/CP1 ($1,10 \times 10^{-18}$ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹) está em excelente acordo com o valor experimental comparado ($0,9 \times 10^{-18}$ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹) e é maior que a referência por um fator de 1,22.

9. CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

9.1. Conclusões Finais

Neste trabalho, foi proposto um mecanismo de oxidação do canfeno iniciado por O₃ e com participação de NO_x. Para o modelo proposto, os aspectos termoquímicos das dez etapas descritas foram investigados. Para a primeira etapa elementar, adição eletrofílica de O₃ à molécula de canfeno, foram investigados aspectos cinéticos. Cálculos teóricos para otimizações de geometria e frequências vibracionais de todos os reagentes, estados de transição e produtos foram realizados em nível DFT, assim como para a determinação da PES e cálculos de constante de velocidade (TST e CVT) para canfeno + O₃.

Com relação às distâncias interatômicas calculadas e experimentais, os desvios médios obtidos com o funcional B3LYP foram os menores e o aumento da base não melhorou significativamente os resultados. Entretanto para o ozônio foram observados maiores valores de desvios médios com o aumento da base. Para os ângulos de ligação calculados e experimentais B3LYP forneceu melhores resultados com o aumento da base, na maioria dos casos. A análise das frequências vibracionais indica que o aumento da base não está relacionado com a melhora significativa dos resultados. Novamente o funcional B3LYP forneceu os melhores resultados. Devido ao alto caráter multiconfiguracional do ozônio os desvios médios obtidos foram relativamente altos, principalmente para as frequências vibracionais.

As etapas individuais envolvidas no mecanismo de ozonólise do canfeno proposto são altamente exotérmicas. Para a base 6-31+G(2d,2p) (B4), por exemplo, o processo global (considerando o ácido fórmico e a canfenilona como estados finais) apresenta $\Delta H^{298,15K} = -179,18 \text{ kcalmol}^{-1}$, $-181,29 \text{ kcalmol}^{-1}$ e $-192,96 \text{ kcalmol}^{-1}$ nos funcionais B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K, respectivamente. Para $\Delta G^{298,15K}$, os valores são $-179,90 \text{ kcalmol}^{-1}$, $-182,04 \text{ kcalmol}^{-1}$ e $-193,72 \text{ kcalmol}^{-1}$, respectivamente. Baseado nestes valores, o mecanismo proposto revela uma reação espontânea, com formação de espécies estáveis.

Os valores (em módulo) de entalpia obtidos com o funcional B3LYP para a etapa 1 são menores e variam entre -49 e -57 kcalmol^{-1} . Reações que envolvem a ozonólise em compostos com dupla ligação, em fase gasosa, apresentam valores na faixa de $48 - 59$

kcalmol⁻¹. O cálculo da composição do sistema no equilíbrio realizado com o funcional B3LYP mostrou bons resultados. A correção da energia eletrônica, através do emprego da base 6-311++G(2d,2p) (B5), sobre 6-31+G(2d,2p) (B4) melhorou em 4% os valores obtidos. Uma proporção de 58:42 de canfenilona e 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno, respectivamente, foi obtida e está em bom acordo com os valores experimentais (50:50). Metodologia semelhante foi usada para o funcional mPW1K, porém os resultados mostraram que este funcional mostrou baixa eficiência.

A análise dos modos vibracionais indicou que as frequências vibracionais fundamentais do canfeno e do ozônio são conservadas no estado de transição. Seis novos modos vibracionais são encontrados no estado de transição. A frequência imaginária associada à coordenada de reação é um destes modos, assim como estiramentos simétricos e assimétricos do tipo C-O e deformações angulares. Foi constatada uma diminuição de aproximadamente 10% no valor da frequência vibracional da dupla ligação do canfeno, referente à diminuição do caráter π da ligação.

Os valores de altura de barreira clássica calculados com os funcionais B3LYP e MPW1PW91 subestimaram esta propriedade, enquanto o funcional mPW1K mostrou-se mais eficiente. Consequência direta deste comportamento é que os coeficientes calculados com o funcional mPW1K são sempre menores. De maneira geral, a aplicação do método *counterpoise* (CP1 e CP2) melhorou os resultados B3LYP e MPW1PW91. Os valores mPW1K corrigidos superestimaram os valores experimentais. Os resultados obtidos com o funcional B3LYP e base 6-31+G(2d,2p) (B4) corrigidos com CP1 e CP2 são $1,12 \times 10^{-18}$ e $1,39 \times 10^{-18}$ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹ e encontram-se em excelente acordo com o resultado experimental medido por ATKINSON *et al.* (1990), que é $0,9 \times 10^{-18}$ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹.

Os pontos corrigidos por CP2 na região entre $-0,5 < s < 0,5$ calculados a partir da IRC B3LYP não mostraram bons resultados. A decomposição das energias eletrônicas que mostrou que a curva do dímero (Canfeno)O₃ possui baixa suavidade em longos trechos da região entre $-2 < s < 2$. As curvas de potencial adiabático B3LYP mostraram pequenas flutuações nos valores de energia de ponto zero. Pequenos erros provenientes do cálculo das frequências vibracionais geram grandes erros na curva de potencial adiabático. As propriedades geométricas calculadas ao longo do caminho de reação com a correção CP 1 e sem correção para o BSSE foram muito semelhantes. As maiores diferenças foram observadas para o ângulo diedro, com desvios acima de 1,0°, sendo os valores CP1 maiores que aqueles sem correção para o BSSE.

A análise do intermediário pré-barreira foi baseada nas energias obtidas sem correção para o BSSE e nas correções CP1 e CP2 (método *counterpoise*). A correção para o BSSE mostrou-se mais intensa nas bases sem função de polarização (6-31G(d) (B1) e 6-31G(2d,2p) (B2)). De maneira geral, a correção CP2 apresentou maiores valores que a correção CP1. Algumas energias eletrônicas (E) e energias eletrônicas com correção de ponto zero (E^o) calculadas para a supermolécula apresentaram valores maiores que os obtidos para os reagentes isolados. Esta situação configurou um quadro de instabilidade energética da supermolécula frente os reagentes isolados que não favorece a formação de um complexo de van der Waals.

Os valores de H^{298,15K} com correções CP1 e CP2, em sua maioria, também não sugerem a formação de um complexo de van der Waals. A inclusão de termos entrópicos possibilitou o cálculo dos valores de G^{298,15K}, os quais encontraram-se entre 6 e 10 kcalmol⁻¹. Logo, um possível equilíbrio entre reagentes isolados e complexo de van der Waals indicaria espontaneidade para a formação dos reagentes isolados.

O efeito variacional observado com a aplicação da CVT na faixa de 100 – 1000K foi muito baixo. Logo as diferenças entre ΔG^{var} e ΔG^{TST} são muito pequenas (nesse caso, não ultrapassam 0,03 kcalmol⁻¹). Os valores de ΔG^{var} e deslocamento da coordenada *s* aumentam com o aumento da temperatura. Entretanto, o deslocamento variacional de *s* é pequeno mesmo considerando altas temperaturas. Os coeficientes calculados com TST diferem pouco dos coeficientes calculados com CVT, sendo no máximo 1,06 vezes maiores que os coeficientes variacionais. O comportamento do tipo Arrhenius foi predominante nas curvas variacionais, ou seja, os coeficientes acompanham o aumento da temperatura. Nosso resultado variacional obtido com o nível de teoria B3LYP/B4/CP1 é 1,10x10⁻¹⁸ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹ e está em pleno acordo com a referência experimental, que é 0,9 x10⁻¹⁸ cm³.molécula⁻¹.s⁻¹

9.2. Perspectivas Futuras

Os resultados obtidos com este trabalho estão em acordo com a proposta e objetivos iniciais. Representam um conjunto grande de dados termoquímicos e cinéticos para a ozonólise do canfeno, do qual informações relevantes à físico-química desta reação puderam ser inferidas. Implicações em Química Atmosférica também podem ser traçadas. Reações de ozonólise na atmosfera, porém, carecem ainda de estudos teóricos mais detalhados, que envolvam a descrição das etapas consecutivas no modelo levando às espécies finais de oxidação, bem como a competição com outros processos de oxidação e fotooxidação envolvendo outros agentes oxidantes atmosféricos, como por exemplo, radicais HO· e NO_x. Sendo assim, perspectivas de continuidade deste trabalho envolvem a proposta de construção de modelos cinéticos de reações relevantes em Química Atmosférica, principalmente aquelas envolvendo reações de hidrocarbonetos (HC) e compostos orgânicos voláteis biogênicos (BIOCOV_s).

A proposta de modelos cinéticos envolve, entre outros aspectos, a determinação de coeficientes de velocidade de acordo com a teoria de estado de transição convencional (TST) e teoria de estado de transição variacional canônica (CVT), e a dependência dos coeficientes de velocidade com a temperatura. Possíveis complementos desta metodologia poderão ser feitos com a aplicação do procedimento variacional microcanônico (mCVT); possíveis intermediários que possam ser formados (com curto tempo de vida) e estejam altamente excitados terão seus coeficientes de velocidade bem calculados segundo a teoria RRKM (Rice – Ramsperger – Kassel – Markus) e a aplicação de uma teoria variacional microcanônica (ou RRKM variacional) seria indispensável. Tais estudos serão focados no comportamento do intermediário, assim como em suas propriedades moleculares, termoquímicas e reacionais.

A investigação do mecanismo de reação deverá ser realizada através de cálculos de superfícies de energia potencial (PES) em níveis DFT e/ou *ab initio*. A aplicação de cálculos *ab initio* mais refinados será feita com o método perturbativo de Møller–Plesset em segunda ordem (MP2), excitações simples, duplas e triplas (CCSDT) ou até mesmo excitações simples e duplas que incluem correções quase perturbativas para a excitação tripla (CCSD(T)). Dependendo do caráter multiconfiguracional de uma ou mais espécies envolvidas no mecanismo proposto, cálculos de campo auto-consistente com espaço ativo completo (CASSCF) podem ser adotados.

10. BIBLIOGRAFIA

ADAMO, C., BARONE, V. Toward Reliable Adiabatic Connection Models Free from Adjustable Parameters. *Chemical Physics Letters*, **1997**, v274, pp 242-250.

ALVARADO, A., TUAZON, E. C., ASCHMANN, S. M., ATKINSON, R., AREY, J. Products of the Gas-Phase Reactions of O (³P) Atoms and O₃ with α-Pinene and 1,2-Dimethyl-1-Cyclohexene. *Journal of Geophysical Research*, **1998**, 103, pp 25541-25551.

AREY, J., CROWLEY, D.E., CROWLEY, M., RESKETO, M., LESTER, J. Hydrocarbon Emissions from Natural Vegetation in California's South Coast Air Basin. *Atmospheric Environment*, **1995**, v29, pp 2977-2988.

AREY, J., WINER, A. M., ATKINSON, R., ASCHMANN, S. M., LONG, W. D., MORRISON, C. L., OLSZYK, D. M. Terpenes Emitted from Agricultural Species Found in California's Central Valley. *Journal of Geophysical Research*, **1991**, v96, pp 9329-9336.

ATKINSON, R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1997**, v26, pp 215-290.

ATKINSON, R. Kinetics and Mechanism of the Gas-Phase Reactions of the NO₃ Radical with Organic Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1990**, v20, pp 459-507.

ATKINSON, R., AREY, J. Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds, *Accounts on Chemical Research*, v31, pp 574-583

ATKINSON, R., AREY, J., ASCHMANN, S. M., CORCHNOY, S. B. , SHU, Y. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of *Cis*-3-Hexen-1-ol, *Cis*-3-Hexenylacetate, *Trans*-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO₃ Radicals and O₃ at 296 ± 2 K, and OH radical Formation Yields from the O₃ Reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1995**, v27, pp 941-955.

ATKINSON, R., ASCHMAN, D., PITTS, J. N. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of the OH Radical with a Series of Monoterpenes at 294 ± 1 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1986**, v18, pp 287-294.

ATKINSON, R., ASCHMAN, D., WINER, A. T. , PITTS, J. N. Kinetics and Atmospheric Implications of the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with a Series of Monoterpenes and Related Organics at 294 ± 2 K. *Environmental Science Technology*, **1985**, V19, pp 159-167.

ATKINSON, R., ASCHMANN, S. M., AREY, J. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals and O₃ with Sabinene and Camphene at 296 ± 2K. *Atmospheric Environment*, **1990**, v24, pp 2647-2654.

ATKINSON, R., CARTER, W. P. L. Reactions of Alkoxy Radicals under Atmospheric Conditions: The Relative Importance of Decomposition Versus Reaction with O₂. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **1991**, v13, pp 195-210.

ATKINSON, R., HASEGAWA, D., ASCHMANN, S. M. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Monoterpenes and Related Compounds at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1990a**, v22, pp 871-887.

BABOUL, A. G., SCHELEGEL, H. B. Improved Method for Calculating Projected Frequencies Along a Reaction Path. *Journal of Chemical Physics*, **1997**, v107, pp 9413-9417.

BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics*, **1993**, v98, pp 5648-5652.

BERNDT, T.; BÖGE, O. Products and Mechanism of the Gas-Phase Reaction of NO₃ Radicals with α-Pinene. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **1997**, v93, pp 3021-3027.

BOYS, S. F., Bernardi, F. Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures With Reduced Errors. *Molecular Physics*, **1970**, v19, pp 553-566.

CALOGIROU, A., DUANE, M., KOTZIAS, D., LAHANIATI, M., LARSEN, B. R. Polyphenylenesulfide, Noxon® an Ozone Scavenger for the Analysis of Oxygenated Terpenes in Air. *Atmospheric Environment*, **1997**, v31, pp 2741-2751.

CALOGIROU, A., KOTZIAS, D., KETRUP, A. Atmospheric Oxidation of Linalool. *Naturwissenschaften*, **1995**, v82, pp 288-289.

CALOGIROU, A. LARSEN, B. R., KOTZIAS, D. Gas-Phase Terpene Oxidation Products: A Review. *Atmospheric Environment*, **1999**, v33, pp 1423-1439.

CICCIOLI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., CECINATO, A., BRACHETTI, A. Ubiquitous Occurrence of Semi-Volatile Carbonyl Compounds in Tropospheric Samples and Their Possible Sources. *Atmospheric Environment*, **1993**, v27, pp 1891-1901.

CHAN, W. T., HAMILTON, I. P. Mechanisms for the Ozonolysis of Ethene and Propene: Reliability of Quantum Chemical Predictions. *Journal of Chemical Physics*, **2003**, v118, pp 1688-1701.

CORCHNOY, S. B., ATKINSON, R. Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl and Nitrogen Oxide (NO₃) Radicals with 2-Carene, 1,8-Cineole, p-Cymene, and Terpinolene. *Environmental Science Technology*, **1990**, v24, pp 1497-1502.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*. Hoboken: 2nd ed. John Wiley and Sons: **2004**. 607 pp.

CRIEGEE, R., WENNER, G. Die Ozonisierung des 9,10-Oktalins. *Liebigs Annals of Chemistry*, **1949**, v564, pp 9-15.

DAUDEY, J. P., CLAVERIE, P., MALRIEU, J. P. Perturbative *Ab Initio* Calculations of Intermolecular Energies. I. Method. *International Journal of Quantum Chemistry*, **1974**, v8, pp 1-15.

EBERHARD, J., MÜLLER, C, STOCKER, D.W., KERR, J.A. Isomerization of Alkoxy Radicals under Atmospheric Conditions. *Environmental Science and Technology*, **1995**, v29, pp 232-241.

FAMULARI, A., SPECCHIO, R., SIRONI, M., RAIMONDI, M. New Basis Set Superposition Error Free *Ab Initio* MO-VB Interaction Potential: Molecular-Dynamics Simulation of Water and Supercritical Conditions. *Journal of Chemical Physics*, **1998**, v108, pp 3296-4003.

FUKUI, K. Formulation of Reaction Coordinate. *Journal of Physical Chemistry*, **1970**, v74, pp 4161-4163.

FLYNN, T., SOUTHWELL, J. A. Essential Oil Constituents of the Genus *Zieria*. *Phytochemistry*. **1987**, v26, pp 1673-1686.

FUZZI, S., ANDREAE, M. O., HUEBERT, B. J., KULMALA, M., BOND, T. C., BOY, M., DOHERTY, S. J., GUENTHER, A., KANAKIDOU, M., KAWAMURA, K., KERMINEN, V.M., LOHMANN, U., RUSSELL, L. M., PÖSCHL, U. Critical Assessment of the Current State of Scientific Knowledge, Terminology, and Research Needs Concerning the Role of Organic Aerosols in the Atmosphere, Climate, and Global Change. *Atmospheric Chemical Physics*, **2006**, v6, pp 2017-2038.

GALANO, A., IDABOY, J. R. A. A New Approach to Counterpoise Correction to BSSE. *Journal of Computational Chemistry*, **2006**, v27, pp 1203-1210.

Gaussian 03, Revision, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; AND POPLE, J. A.; GAUSSIAN, INC., PITTSBURGH PA, 2003.

GERON, C., RASMUSSEN, R., ARNTS, R., GUENTHER, A. A Review and Synthesis of Monoterpene Speciation from Forests in the United States. *Atmospheric Environment*, **2000**, v34, pp 1761-1781.

GILLIES, C. W., KUCZKOWSKI, R. L. Mechanism of Ozonolysis. Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment of Ethylene Ozonide. *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, v94, pp 6337-6343.

GODDARD, W. A. III , HARDING, L. B. The Description of Chemical Bonding from *Ab Initio* Calculations. *Annual Review of Physical Chemistry*, **1978**, v29, pp 363-396.

GOLDAN, P. D., KURSTER, W. C., FEHSENFELD, F. C., MONTZKA, S. A. The Observation of a C₅ Alcohol Emission in a North American Pine Forest. *Geophysical Research Letters*, **1993**, v20, pp 1039-1042.

GROSJEAN, D., WILLIAMS, E. L., GROSJEAN, E., ANDINO, J. M., SEINFELD, J. H. Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: Reaction of Ozone with Beta-Pinene, D-Limonene and *Trans*-Caryophyllene. *Environmental Science and Technology*, **1993**, v27, pp 2754-2758.

GROSJEAN, D., WILLIAMS, E. L., SEINFELD, J. H. Atmospheric Oxidation of Selected Terpenes and Related Carbonyls: Gas-Phase Carbonyl Products. *Environmental Science and Technology*, **1992**, v26, pp 1526-1533.

GROSJEAN, E., GROSJEAN, D. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Ozone with Unsaturated Aliphatic Alcohols. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1994**, v26, pp 1185-1191.

GROSJEAN, E., GROSJEAN, D. The Gas Phase Reaction of Unsaturated Oxygenates with Ozone: Carbonyl Products and Comparison with the Alkene-Ozone Reaction. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **1997**, v27, pp 271-289.

GUENTHER, A., GERON, C., PIERCE, T., LAMB, B., HARLEY, P., FALL, R. Natural Emissions of Non-Methane Volatile Organic Compounds, Carbon Monoxide, and Oxides of Nitrogen from North America. *Atmospheric Environment*, **2000**, v34, pp 2205-2230.

GUENTHER, A., HEWITT, C.N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T., HARLEY, P., KLINGER, L., LERDAU, M., MCKAY, W.A., PIERCE, T., SCHOLLES, B., STEINBRECHER, R., TALLAMRAJU, R., TAYLOR, J. ZIMMERMAN, P. A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions. *Journal of Geophysical Research*, **1995**, v100, pp 8873-8892.

GUENTHER, A., ZIMMERMAN, P., WILDERMUTH, M. Natural Volatile Organic Compound Emission Rate Estimates for U.S. Woodland Landscapes. *Atmospheric Environment*, **1994**, v28, pp 1197-1210.

GUTBROD, R., KRAKA, E., SCHINDLER, R. N., CREMER, D. Kinetic and Theoretical Investigation of the Gas-Phase Ozonolysis of Isoprene: Carbonyl Oxides as an Important Source for OH Radicals in the Atmosphere. *Journal of the American Chemistry Society*, **1997**, v119, pp 7330-7342.

HAKOLA, H., AREY, J., ASCHMANN, S. M., ATKINSON, R. Product Formation from the Gas-Phase Reactions of OH Radicals and O₃ with a Series of Monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **1994**, v18, pp 75-102.

HALLQUIST, M., WANGBERG, E. & LJUNGSTROM, E. Atmospheric Fate of Carbonyl Oxidation Products Originating from α -Pinene and Δ^3 -Carene: Determination of Rate of Reaction with OH and NO₃ Radicals, UV Absorption Cross Sections, and Vapor Pressures. *Environmental Science and Technology*, **1997**, v31, pp 3166-3172.

HARTREE, D. R., HARTREE, W., SWIRLES, B. Self-Consistent Field, Including Exchange and Superposition of Configurations, with Some Results for Oxygen. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **1939**, v238, pp 229-247.

HATAKEYAMA, S., AKIMOTO, H. Reactions of Criegee Intermediates in the Gas Phase. *Research on Chemical Intermediates*, **1994**, v20, pp 503-524.

http://2.bp.blogspot.com/_mzbP1_ghrSU/SKh2J6y4d4I/AAAAAAAAAbo/Zte_IBiwGkw/s400/canfora.jpg, acessado em 05/02/2011.

<http://ccbdb.nist.gov/thermo.asp>, acessado em 28/02/2011.

<http://chemicalland21.com/specialtychem/perchem/camphene.htm>, acessado em 30/05/2011.

http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamoum_camphora, acessado em 03/07/2012.

IDABOY, J. R. A., DÍEZ, N. M., BUNGE, A. V. A Quantum Chemical and Classical Transition State Theory Explanation of Negative Activation Energies in OH Addition to Substituted Ethenes. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, v122, pp 3715-3720.

JANSEN, H. B., ROSS, P. Non-Empirical Molecular Orbital Calculations on the Protonation of Carbon Monoxide. *Chemical Physics Letters*, **1969**, v3, pp 140-143.

JANG, M., KAMENS, R. M. Newly Characterized Products and Composition of Secondary Aerosols from the Reaction of α -pinene with Ozone. *Atmospheric Environment*, **1999**, v33, pp 459-474.

JAOUI, M., KAMENS, R. M. Gas Phase Photolysis of Pinonaldehyde in the Presence of Sunlight. *Atmospheric Environment*, **2003a**, v37, pp 1835-1851.

JAOUI, M., KAMENS, R. M. Mass Balance of Gaseous and Particulate Products Analysis from α -Pinene/ NO_x /Air in the Presence of Natural Sunlight. *Journal of Geophysical Research*, **2001**, v106, pp 12541-12558.

JAOUI, M. KAMENS, R. M. Mass Balance of Gaseous and Particulate Products from β -Pinene/ O_3 /Air in the Absence of Light and β -Pinene/ NO_x /Air in the Presence of Natural Sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **2003b**, v45, pp 101-141.

JAY, K., STIEGLITZ, L. Gas phase ozonolysis of camphene in the presence of SO_2 . *Atmospheric Environment*, **1989**, v23, pp 1219-1221.

JIANG, L., WANG, W., XU, Y. *Ab Initio* Investigation of O_3 addition to Double Bonds of Limonene. *Chemical Physics*, **2010**, v368, pp 108-112.

JOHNSON, D., MARSTON, G. The Gas-Phase Ozonolysis of Unsaturated Volatile Organic Compounds in the Troposphere. *Chemical Society Reviews*, **2008**, v37, pp 699-716.

JOHNSON, D., RICKARD, A. R. Charlotte, MCGILL, D., MARSTON, G. The Influence of Orbital Asymmetry on the Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Unsaturated Compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2000**, v2, pp 323-328.

KESTNER, N. R. J. He x He Interaction in the SCF x MO Approximation. *Journal of Chemical Physics*, **1968**, v48, pp 252-257.

KOBKO, N., DANNENBERG, J.J. Effect of Basis Set Superposition Error (BSSE) upon *Ab Initio* Calculations of Organic Transition States. *Journal of Physical Chemistry A*, **2001**, v105, pp 1944-1950.

KÖNIG, G., BRUNDA, M., PUXBAUM, H., HEWITT, C.N., DUCKHAM, S.C., RUDOLPH, J. Relative Contribution of Oxygenated Hydrocarbons to the Total Biogenic VOC Emissions of Selected mid-European Agricultural and Natural Plant Species. *Atmospheric Environment*, **1995**, v29, pp 861-874.

KROLL, J. H., CLARKE, J. S., DONAHUE, N. M., ANDERSON, J. G. DEMERJIAN, K. L. Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone–Alkene Reaction. 1. Direct, Pressure-Dependent Measurements of Prompt OH Yields. *Journal of Physical Chemistry A*, **2001a**, v105, pp 1554-1560.

KROLL, J. H., SAHAY, R. ANDERSON, J. G., DEMERJIAN, K. L., DONAHUE, N. M. Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone–Alkene Reaction. 2. Prompt versus Thermal Dissociation of Carbonyl Oxides to Form OH. *Journal of Physical Chemistry A*, **2001b**, v105, pp 4446-4457.

KUWATA, K. T., KUJALA, B. J., MORROW, Z. W., TONC, E. Quantum Chemical and RRKM/Master Equation Studies of Cyclopropene Ozonolysis. *Computational and Theoretical Chemistry*, **2011**, v965, pp 305-312.

KUWATA, K. T., VALIN, L. C. Quantum Chemical and RRKM/Master Equation Studies of Isoprene Ozonolysis: Methacrolein and Methacrolein Oxide. *Chemical Physics Letters*, **2007**, v451, pp 186-191.

KUWATA, K. T., VALIN, L. C., CONVERSE, A. D. Quantum Chemical and Master Equation Studies of the Methyl Vinyl Carbonyl Oxides Formed in Isoprene Ozonolysis. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, v109, pp 10710-10725.

KWOK, E.S.C., ATKINSON, R., AREY, J. Isomerization of β -Hydroxy Radicals Formed from the OH Radical Initiated Reactions of C₄-C₈ 1-Alkenes. *Environmental Science and Technology*, **1996**, v30, pp 1048-1052.

LAIDIG, W. D., SCHAEFER, H. F. Large Multiconfigurational Self-Consistent-Field Wave Functions for the Ozone Molecule. *Journal of Chemical Physics*, **1981**, v74, pp 3411-3414.

LAMB, B., GAY, D., WESTBERG, H., PIERCE, T. A Biogenic Hydrocarbon Emission Inventory for the U.S.A. Using a Simple Forest Canopy Model. *Atmospheric Environment*. **1993**, v27, pp 1673-1690.

LEI, W., DERECSKEI-KOVACS, A., ZHANG, R. *Ab Initio* Study of OH Addition Reaction to Isoprene. *Journal of Chemical Physics*, **2000**, v113, pp 5354-5361.

LEONARDO, T., SILVA, E. C. da, ARBILLA, G. Ozonolysis of Geraniol-Trans, 6-Methyl-5-hepten-2-one, and 6-hydroxy-4-methyl-4-hexenal: Kinetics and Mechanisms, *Journal of Physical Chemistry A*, **2008**, v112, pp 6636-6645.

LIU, B., McLEAN, A. D. Accurate Calculation of the Attractive Interaction of Two Ground State Helium Atoms. *Journal of Chemical Physics*, **1973**, v59, pp 4557-4558.

LI, Q. S., XU, X. D., ZHANG, S. Predicting Energies and Geometries for Reactions Involved in Atmosphere Chemistry: a Comparison Study between Hybrid DFT Methods. *Chemical Physics Letters*, **2004**, v384, pp 20-24.

LYNCH, B. J., FAST, P. L., HARRIS, M., TRUHLAR, D. G. Adiabatic Connection for Kinetics. *Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, v104, pp 4811-4815.

LYNCH, B. J., TRUHLAR, D. G. How Well Can Hybrid Density Functional Methods Predict Transition State Geometries and Barrier Heights? *Journal of Physical Chemistry A*, **2001**, v105, pp 2936-2941.

MacDONALD, R.C, FALL, R. Detection of Substantial Emissions of Methanol from Plants to the Atmosphere, *Atmospheric Environment*, **1993**, v27, pp 1709-1713.

MANAHAM, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, **2008**. 1264p.

MAYER, I. Towards a "Chemical" Hamiltonian. *International Journal of Quantum Chemistry*, **1983**, v23, pp 341-363.

MAYER, I, VIBÓK, Á. Intermolecular SCF Method without BSSE: The Closed-Shell Case. *Chemical Physics Letters*, **1987**, v6, pp 558-564.

MAYER, I, VIBÓK, Á, VALIRON, P. A Full-CI investigation into the BSSE Problem. *Chemical Physics Letters*, **1994**, v224, pp 166-174.

MEUNIER, A., LEVY, B., BERTHIER, G. Corrélation Électronique et Effets de Base dans L'étude de la Liaison Hydrogène: Le Dimère Mixte Ammoniac-Eau. *Theoretical Chemistry Accounts*, **1973**, v29, pp 49-55.

NGUYEN, T. L., PEETERS, J., VEREECKEN, L. Theoretical Study of the Gas-Phase Ozonolysis of β -Pinene (C₁₀H₁₆), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, v11, pp 5643-5656.

NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101. Release 15b, August 2011, Editor: Russell D. Johnson III. <http://cccbdb.nist.gov/> (ver também as referências contidas neste site).

NUNES, F. M. N., PEREIRA, P. A. de P., ANDRADE, J. B. de. Reações de Ozonólise de Olefinas em Fase Gasosa. *Química Nova*, 2000, v26, pp 794-804.

NOVAIS, FLORENCE PEREIRA. Estudo Ab Initio da Adsorção de Organofosforados em Titânia. *Dissertação de Mestrado*, PPGQ/UFJF **2010**.

NOZIÈRE, B.; BARNES, I.; BECKER, K. Product Study and Mechanisms of the Reactions of α -Pinene and of Pinonaldehyde with OH Radicals. *Journal of Geophysical Research*, **1999**, 104, 23645-23658.

OLZMANN, M, KRAKA, E., CREMER, E. GUTBROD, R., ANDERSSON, S. Energetics, Kinetics, and Product Distributions of the Reactions of Ozone with Ethene and 2,3-Dimethyl-2-Butene. *Journal of Physical Chemistry*, **1997**, v101, pp 9421-9429.

O'NEIL, M. J. (Ed.) *The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. 14th ed. New Jersey: Merck Research Laboratories, Merck Co. Inc., **2006**. 2520p

PARR, R. G., YANG, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: 2nd ed. Oxford University Press, 1989. 352p.

PALEN, E. J., ALLEN, D. T., PANDIS, S. N.; PAULSON, S. E.; SEINFELD, J. H., FLAGAN, R. C. Fourier Transform Infrared Analysis of Aerosol Formed in the Photo-Oxidation of Isoprene and β -Pinene. *Atmospheric Environment*, 1992, v26, pp 1239-1251.

PAULSON, S.E., SEINFELD, J.H. Atmospheric Photochemical Oxidation of 1-octene: OH, O₃, and O (3P) reactions. *Environmental Science and Technology*, 1992, v26, pp 1165-1173.

PENG, C., AYALA, P. Y., SCHLEGEL, H. B., FRISCH, M. J. Usind Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States. *Journal of Computational Chemistry*, 1996, v17, pp 49-56.

POPLE, J. A. Nobel Lecture: Quantum Chemical Models. *Reviews of Modern Physics*, 1999, v71, pp 1267-1274.

RASMUSSEN, R.A., WENT, F.W. Volatile Organic Material of Plant Origin in the Atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 1965, v53, pp 215-220.

RASMUSSEN, R.A. Isoprene: Identified as a Forest-Type Emission to the Atmosphere. *Environmental Scientific and Technology*, 1970, v4, pp 667-671.

REED, A. E., WEINHOLD, F. Natural Bond Orbital Analysis of Near-Hartree-Fock Water Dimer. *Journal of Chemical Physics*, 1983, v78, pp 4066-4073.

RUDICH, Y., TALUKDAR, R. K., BURKHOLDER, J. B., RAVISHANKARA, A. R. Reaction of Methylbutenol with the OH Radical: Mechanism and Atmospheric Implications. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, v99, pp 12188-12194.

RUDICH, Y., TALUKDAR, R. K., FOX, R. W., RAVISHANKARA, A. R. Rate Coefficients for Reactions of NO₃ with a Few Olefins and Oxygenated Olefins. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, v100, pp 5374-5381.

SADLEJ, A. J. Exact Perturbation Treatment of the Basis Set Superposition. *Journal of Chemical Physics*, 1991, v95, pp 6705-6711.

SAMUNI, U., HAAS, Y., FAJGAR, R., POLA, J. Matrix Effects in the Low-Temperature Ozonation of Ethylene, Tetramethylene and 1-Hexene. *Journal of Molecular Structure*, 1998, v449, pp 177-201.

SCHELEGEL, H. B. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *Journal of Computational Chemistry*, 1982, v3, pp 214-218.

SCHUETZLE, D. RASMUSSEN, R. A. The Molecular Composition of Secondary Aerosol Particles Formed from Terpenes. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1978, v28, pp 236-240.

SEINFELD, J. H., PADIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Hoboken: 2nd ed. John Wiley, Sons: **2006**. 1232p.

SEUFERT, G; BARTZIS, J.; BOMBOI, T.; CICCIOI, T.; CIESLIK, S.; DLUGI, R.; FOSTER, P.; HEWITT, C. N.; KESSELMEIER, J.; KOTZIAS, D.; LENZ, R.; MANES, F.; PASTOR, R. P.; STEINBRECHER, R.; TORRES, L.; VALENTINI, R., VERSINO, B. An Overview of the Castelporziano Experiments. *Atmospheric Environment*, **1997**, v31, pp 5-17.

SHOREES, B., ATKINSON, R., AREY, S. Kinetics of the Gas-Phase Reactions of β -Phellandrene with OH and NO₃ Radicals and O₃ at 297 \pm 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1991**, v23, pp 897-906.

SHU, Y., ATKINSON, R. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Terpenes and OH Radical Formation from the O₃ Reactions with Sesquiterpenes at 296 \pm 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1994**, v26, pp 1193-1205.

SHU, Y., KWOK, E. S. C., TUAZON, E. C., ATKINSON, R., AREY, J. Products of the Gas-Phase Reactions of Linalool with OH Radicals, NO₃ Radicals, and O₃. *Environmental Science and Technology*, 1997, v31, pp 896-904.

SIMON, S., DURAN, M., DANNENBERG, J. J. How Does Basis Set Superposition Error Change the Potential Surfaces for Hydrogen Bonded Dimers? *Journal of Chemical Physics*, **1996**, v105, pp 11024-11031.

SKOV, H., HJORTH, J., LOHSE, C., JENSEN, N.R., RESTELLI, G. Products and Mechanisms of the Reactions of the Nitrate Radical (NO₃) with Isoprene, 1,3-Butadiene and 2,3-Dimethyl-1,3-Butadiene in Air. *Atmospheric Environment*, **1992**, v26, pp 2771-2783.

SMITH, A. M., RIGLER, E., KWOK, E. S. C., ATKINSON, R. Kinetics and Products of the Gas-Phase Reactions of 6-Methyl-5-hepten-2-one and *trans*-Cinnamaldehyde with OH and NO₃ Radicals and O₃ at 296 \pm 2 K. *Environmental Scientific and Technology*, **1996**, v30, pp 1781-1785.

SUENRAM, R. D., LOVAS, F. J. Dioxirane. Its Synthesis, Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment. *Journal of the American Chemical Society*, **1978**, v100, pp 5117-5122.

SUN, T., WANG, Y., ZHANG, C., SUN, X., WANG, W. The Chemical Mechanism of the Limonene Ozonolysis Reaction in the SOA Formation: A Quantum Chemistry and Direct Dynamic Study. *Atmospheric Environment*, **2011**, v45, pp 1725-1731.

TRAINER, M., HSIE, E., MCKEEN, S. A., TALLAMJARU, R., PARRISH, D. D., FEHSENFELD, F. C., LIU, S.C. Impact of Natural Hydrocarbons on Hydroxyl and Peroxy Radicals at a Remote Site. *Journal of Geophysical Research*, **1987**, v92, pp 11879-11894.

TUAZON, E.C., ATKINSON, R. A Product Study of the Gas-Phase Reaction of Isoprene with the OH Radical in the Presence of NO_x. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1990**, v22, pp 1221-1236.

VINCKIER, C., COMPERNOLLE, F., SALEH, A. M. Qualitative Determination of the Non-Volatile Reaction Products of the Alpha-Pinene Reaction with Hydroxyl Radicals. *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, **1997**, v106, pp 501-513.

WÄNGBERG, I., BARNES, I., BECKER, K. H. Product and Mechanistic Study of the Reaction of NO₃ Radicals with α -Pinene. *Environmental Scientific and Technology*, **1997**, v31, pp 2130-2135.

WHEELER, S. E., ESS, D. H., HOUK, K. N. J. Thinking Out of the Black Box: Accurate Barrier Heights of 1,3-Dipolar Cycloadditions of Ozone with Acetylene and Ethylene. *Journal of Physical Chemistry A*, **2008**, v112, pp 1789-1807.

YONGHUI, S., ATKINSON, R. Atmospheric Lifetimes and Fates of a Series of Sesquiterpenes. *Journal of Geophysical Research*, **1995**, v100, pp 7275-7281.

ZHANG, D., ZHANG, R. Ozonolysis of α -pinene and β -pinene: Kinetics and Mechanism. *Journal of Chemical Physics*, **2005**, v122, pp 114308-114319.

ZHAO, Y., TISHCHENKO, O., GOUR, J.R., LI, W., LUTZ, J.J., PIECUCUCH, P., TRUHLAR, D. G. Thermochemical Kinetics for Multireference Systems: Addition Reactions of Ozone. *Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, v113, pp 5786-5799.

11. ANEXOS

A → Distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozônio, óxido nítrico, óxido nitroso, aldeído fórmico, peroximetileno, dioxirana e ácido fórmico em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases e seus respectivos valores experimentais.

B → Frequências vibracionais (cm^{-1}) do ozônio, óxido nítrico, óxido nitroso, aldeído fórmico, peroximetileno, dioxirana e ácido fórmico em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases, valores de desvio médio (%) e raiz média quadrática (rms, cm^{-1}) em relação aos valores experimentais.

C → Frequências vibracionais (cm^{-1}) obtidas para o canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

D → Frequências vibracionais (cm^{-1}) obtidas para a canfenilona em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

E → Frequências vibracionais (cm^{-1}) obtidas para a 2,2-dimetil- ϵ -caprolactona-3,6-metileno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

F → Frequências vibracionais (cm^{-1}) obtidas para a 6,6-dimetil- ϵ -caprolactona-2,5-metileno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

G → Frequências vibracionais (cm^{-1}) obtidas para o peroxiradical cíclico em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

H → Frequências vibracionais (cm^{-1}) obtidas para o ozonídeo primário em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

I → Valores absolutos de entalpia (H, hartrees), entropia (S, $\text{calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e energia livre de Gibbs (G, hartrees) a 298,15K, nos níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

J → Algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação referem-se ao ozonídeo primário do 1-hexeno em nível B3LYP e base 6-311G(d).

K → Valores de desvios médios (%) de algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação são do ozonídeo primário do 1-hexeno em nível B3LYP e base 6-311G(d).

L → Algumas distâncias e ângulos de ligação (angstrons e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação são do ozonídeo primário do etileno.

M → Valores de desvios médios (%) de algumas distâncias e ângulos de ligação (angstrons e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação são do ozonídeo primário do etileno.

N → Modos vibracionais do ozônio, seus respectivos modos conservados no estado de transição e seus valores de desvios médios (%) em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

O → Frequência vibracional (cm^{-1}) que representa o caráter π da dupla ligação do canfeno, seu correspondente valor no estado de transição e seus valores de desvios médios (%) em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

P → Valores de Gibbs (hartrees) para reagentes e ponto de sela (OPT), ponto de sela (OPT + BSSE, em destaque) e correções BSSE para o ponto de sela obtidos em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases.

ANEXO A → Distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozônio, óxido nítrico, óxido nitroso, aldeído fórmico, peroximetileno, dióxirana e ácido fórmico em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a e seus respectivos valores experimentais^b.

Ozônio													
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				Exp
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
d_{OO}	1,264	1,256	1,263	1,255	1,248	1,241	1,247	1,221	1,229	1,222	1,228	1,221	1,278
d'_{OO}	1,264	1,256	1,263	1,255	1,248	1,241	1,247	1,221	1,229	1,222	1,228	1,221	1,278
a^o_{OOO}	117,92	117,87	118,14	118,16	118,02	117,96	118,25	118,26	118,22	118,15	118,44	118,45	116,8
Óxido nítrico													
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				Exp
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
d_{NO}	1,158	1,151	1,157	1,150	1,152	1,145	1,150	1,143	1,141	1,134	1,140	1,132	1,154
Óxido nitroso													
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				Exp
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
d_{NO}	1,203	1,196	1,201	1,195	1,194	1,196	1,192	1,186	1,181	1,174	1,179	1,173	1,193
a^o_{ONO}	133,84	134,10	133,99	134,19	134,23	134,10	134,41	134,58	133,84	135,02	134,92	135,16	134,1
Aldeído fórmico													
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				Exp
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
d_{CH}	1,110	1,109	1,108	1,107	1,107	1,107	1,106	1,106	1,100	1,100	1,099	1,099	1,111
d_{CO}	1,206	1,201	1,209	1,203	1,202	1,197	1,204	1,198	1,194	1,189	1,196	1,190	1,205
a^o_{HCH}	115,24	115,26	116,24	116,13	115,43	115,41	116,22	116,20	115,63	115,67	116,34	116,43	116,13
a^o_{HCO}	122,38	122,37	121,88	121,93	122,28	122,29	121,89	121,89	122,18	122,16	121,82	121,78	121,90

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: NIST, 2011

ANEXO A: *continua*

Peroximetileno													
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				Exp
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
d_{CH}	1,070	1,081	1,084	1,082	1,081	1,080	1,082	1,077	1,081	1,083	1,076	1,083	nd ^c
d'_{CH}	1,070	1,084	1,087	1,085	1,084	1,083	1,085	1,075	1,084	1,086	1,079	1,086	nd ^c
d_{CO}	1,258	1,261	1,261	1,256	1,258	1,255	1,255	1,274	1,251	1,265	1,259	1,265	nd ^c
d_{OO}	1,320	1,336	1,356	1,350	1,324	1,318	1,334	1,303	1,330	1,343	1,315	1,343	nd ^c
a°_{HCH}	125,43	125,71	125,46	125,70	125,63	125,87	125,55	126,11	125,83	125,42	125,82	125,43	nd ^c
a°_{HCO}	119,89	115,41	115,28	115,19	115,43	115,34	115,26	115,14	115,15	115,48	115,23	115,49	nd ^c
a°_{HCO}	120,23	118,88	119,26	119,11	118,97	118,78	119,19	118,73	119,01	119,08	118,93	119,09	nd ^c
a°_{COO}	119,46	119,24	119,31	119,04	119,64	119,37	119,55	118,35	119,21	119,45	118,83	119,46	nd ^c
Dioxirana													
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				Exp
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
d_{CH}	1,093	1,091	1,091	1,089	1,090	1,089	1,090	1,088	1,084	1,083	1,084	1,082	1,090 ^d
d_{CO}	1,390	1,388	1,393	1,389	1,381	1,379	1,383	1,380	1,369	1,367	1,371	1,368	1,388 ^d
a°_{HCH}	116,06	116,18	116,83	116,92	116,35	116,42	116,91	117,05	116,59	116,69	117,02	117,22	117,3 ^d
a°_{HCO}	116,43	116,38	116,11	116,06	116,40	116,39	116,19	116,11	116,37	116,34	116,21	116,13	nd ^c
a°_{HCO}	116,46	116,41	116,17	116,09	116,44	116,41	116,23	116,14	116,42	116,39	116,26	116,17	nd ^c
a°_{OCO}	65,58	65,52	65,50	65,64	64,91	64,87	64,82	64,93	64,42	64,34	64,32	64,41	66,20 ^d
Ácido fórmico													
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				Exp
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
d_{CH}	1,099	1,098	1,098	1,096	1,097	1,097	1,096	1,096	1,091	1,092	1,091	1,091	1,097
d_{CO}	1,204	1,199	1,206	1,200	1,200	1,196	1,202	1,196	1,192	1,187	1,194	1,188	1,202
d'_{CO}	1,346	1,344	1,347	1,344	1,339	1,336	1,338	1,336	1,328	1,325	1,327	1,325	1,343
d_{OH}	0,977	0,970	0,973	0,970	0,972	0,966	0,969	0,966	0,965	0,958	0,961	0,959	0,972
a°_{HCO}	125,41	125,50	125,15	125,11	125,35	125,36	125,05	125,01	109,90	109,88	110,30	124,82	124,10
a°_{OCO}	125,23	125,17	125,01	125,11	125,12	125,36	124,97	125,09	124,99	125,00	124,85	124,96	124,90
a°_{COH}	106,65	106,68	107,82	107,56	106,60	106,38	107,69	107,24	107,22	106,88	108,18	107,75	106,30

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: NIST, 2011..

^c: nd = dados experimentais não disponíveis.

^d: SUENRAM, LOVAS, 1978.

ANEXO B → Frequências vibracionais (cm^{-1}) do ozônio, óxido nítrico, óxido nítrico, aldeído fórmico, peroximetileno, dioxirana e ácido fórmico em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a, valores de desvio médio (%) e raiz média quadrática (rms, cm^{-1}) em relação aos valores experimentais^b.

Molécula	Funcional	Base	Frequência (cm^{-1})	Desvio Médio (%)	rms (cm^{-1})
Ozônio	B3LYP	B1	735; 1240; 1266	12	147
		B2	755; 1236; 1272	13	149
		B3	733; 1219; 1257	11	134
		B4	751; 1210; 1262	12	134
	MPW1PW91	B1	764; 1329; 1331	19	212
		B2	784; 1320; 1332	19	210
		B3	762; 1312; 1322	18	201
		B4	780; 1299; 1324	38	396
	mPW1K	B1	801; 1414; 1451	31	341
		B2	823; 1417; 1439	30	329
		B3	799; 1408; 1433	29	323
		B4	819; 1410; 1417	26	285
Óxido nítrico	B3LYP	B1	1991	5	87
		B2	1983	4	79
		B3	1980	4	76
		B4	1972	4	68
	MPW1PW91	B1	2046	7	142
		B2	2034	7	130
		B3	2037	7	133
		B4	2025	6	121
	mPW1K	B1	2135	12	231
		B2	2122	11	218
		B3	2126	12	222
		B4	2113	11	208

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b:NIST, 2011.

ANEXO B: continua

Óxido nitroso	B3LYP	B1	749; 1404; 1721	4	77
		B2	758; 1398; 1719	4	74
		B3	749; 1397; 1710	4	70
		B4	758; 1391; 1697	4	62
	MPW1PW91	B1	765; 1453; 1800	8	131
		B2	773; 1444; 1791	8	124
		B3	765; 1446; 1792	7	125
		B4	774; 1438; 1773	9	120
	mPW1K	B1	790; 1521; 1876	15	203
		B2	798; 1509; 1862	14	191
		B3	790; 1514; 1868	15	196
		B4	799; 1503; 1845	12	172
Aldeído fórmico	B3LYP	B1	1199; 1280; 1563; 1849; 2916; 2967	4	85
		B2	1197; 1269; 1546; 1838; 2881; 2931	3	79
		B3	1194; 1262; 1537; 1820; 2915; 2980	3	59
		B4	1193; 1260; 1531; 1819; 2894; 2954	3	56
	MPW1PW91	B1	1207; 1286; 1570; 1880; 2956; 3012	5	107
		B2	1206; 1274; 1549; 1867; 2911; 2968	4	92
		B3	1205; 1270; 1545; 1857; 2947; 3015	5	85
		B4	1202; 1265; 1536; 1850; 2925; 2989	4	78
	mPW1K	B1	1244; 1315; 1601; 1936; 3033; 3100	8	152
		B2	1242; 1302; 1578; 1920; 2985; 3051	7	135
		B3	1241; 1299; 1577; 1914; 3020; 3096	7	131
		B4	1239; 1296; 1567; 1906; 2996; 3069	7	124

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: NIST, 2011.

ANEXO B: continuação

Peroximetileno	B3LYP	B1	532; 676; 888; 968; 1252; 1410; 1457; 3164; 3313	nd ^c	nd ^c
		B2	538; 676; 893; 967; 1246; 1397; 1537; 3133; 3293	nd ^c	nd ^c
		B3	526; 668; 921; 934; 1243; 1406; 1547; 3142; 3297	nd ^c	nd ^c
		B4	536; 671; 921; 937; 1246; 1402; 1547; 3128; 3286	nd ^c	nd ^c
	MPW1PW91	B1	541; 692; 902; 1018; 1267; 1428; 1575; 3195; 3349	nd ^c	nd ^c
		B2	546; 691; 907; 1015; 1259; 1411; 1564; 3161; 3323	nd ^c	nd ^c
		B3	536; 685; 943; 981; 1256; 1421; 1575; 3174; 3332	nd ^c	nd ^c
		B4	544; 687; 945; 976; 1257; 1414; 1572; 3156; 3317	nd ^c	nd ^c
	mPW1K	B1	564; 701; 942; 1063; 1293; 1396; 1545; 3275; 3439	nd ^c	nd ^c
		B2	569; 699; 944; 1061; 1285; 1381; 1530; 3236; 3407	nd ^c	nd ^c
		B3	553; 700; 995; 1018; 1284; 1429; 1576; 3243; 3407	nd ^c	nd ^c
		B4	560; 705; 1002; 1007; 1285; 1430; 1585; 3221; 3386	nd ^c	nd ^c
Dioxirana	B3LYP	B1	818; 912; 1017; 1194; 1253; 1326; 1579; 3080; 3172	nd ^c	nd ^c
		B2	807; 898; 1018; 1176; 1253; 1308; 1551; 3053; 3149	nd ^c	nd ^c
		B3	805; 897; 1021; 1179; 1256; 1313; 1552; 3076; 3176	nd ^c	nd ^c
		B4	793; 884; 1026; 1170; 1258; 1297; 1539; 3066; 3167	nd ^c	nd ^c
	MPW1PW91	B1	861; 955; 1030; 1203; 1260; 1367; 1587; 3115; 3122	nd ^c	nd ^c
		B2	850; 939; 1030; 1182; 1258; 1346; 1556; 3084; 3185	nd ^c	nd ^c
		B3	851; 943; 1033; 1188; 1263; 1357; 1563; 3107; 3210	nd ^c	nd ^c
		B4	837; 928; 1036; 1177; 1262; 1338; 1546; 3095; 3200	nd ^c	nd ^c
mPW1K	B1	907; 989; 1068; 1232; 1298; 1418; 1624; 3188; 3290	nd ^c	nd ^c	
	B2	897; 972; 1067; 1210; 1296; 1396; 1592; 3152; 3257	nd ^c	nd ^c	
	B3	899; 978; 1069; 1217; 1300; 1410; 1602; 3174; 3281	nd ^c	nd ^c	
	B4	886; 962; 1071; 1206; 1299; 1389; 1584; 3161; 3269	nd ^c	nd ^c	

^a: **B1**: 6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: NIST, 2011.

^c: nd = dados experimentais não disponíveis.

ANEXO B: continua

ANEXO B: continuação

Ácido fórmico	B3LYP	B1	626; 708; 1055; 1148; 1326; 1423; 1855; 3086; 3667	4	78
		B2	631; 696; 1058; 1138; 1328; 1415; 1845; 3046; 3739	4	82
		B3	623; 682; 1048; 1132; 1293; 1403; 1820; 3090; 3736	3	81
		B4	628; 676; 1045; 1128; 1306; 1401; 1817; 3064; 3742	3	78
	MPW1PW91	B1	633; 717; 1067; 1172; 1341; 1431; 1891; 3122; 3737	6	106
		B2	638; 706; 1071; 1162; 1342; 1420; 1876; 3077; 3803	6	109
		B3	631; 692; 1062; 1160; 1313; 1412; 1859; 3120; 3805	5	110
		B4	636; 686; 1058; 1154; 1323; 1407; 1851; 3091; 3805	4	49
	mPW1K	B1	652; 722; 1105; 1215; 1377; 1465; 1948; 3197; 3853	9	110
		B2	657; 711; 1110; 1203; 1377; 1454; 1933; 3146; 3917	9	98
		B3	650; 700; 1111; 1202; 1351; 1447; 1919; 3188; 3918	8	97
		B4	656; 694; 1098; 1197; 1360; 1441; 1909; 3155; 3914	8	156

^a: **B1**: 6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: NIST, 2011.

^c: nd = dados experimentais não disponíveis.

ANEXO C → Frequências vibracionais (cm⁻¹) obtidas para o canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases ^a.

Canfeno	B3LYP	B1
		95; 197; 221; 241; 254; 277; 321; 377; 420; 433; 461; 520; 637; 680; 719; 760; 768; 825; 837; 890; 898; 909; 925; 941; 955; 964; 976; 991; 1029; 1050; 1070; 1127; 1142; 1171; 1195; 1221; 1231; 1241; 1268; 1276; 1299; 1322; 1339; 1351; 1360; 1428; 1447; 1474; 1513; 1514; 1523; 1532; 1534; 1540; 1559; 1740; 3041; 3047; 3057; 3066; 3070; 3094; 3103; 3105; 3109; 3109; 3120; 3124; 3133; 3136; 3151; 3223
		B2
		96; 197; 220; 240; 252; 278; 317; 373; 420; 433; 459; 521; 637; 681; 719; 759; 768; 819; 833; 886; 895; 908; 923; 938; 950; 958; 971; 985; 1019; 1043; 1062; 1119; 1134; 1162; 1188; 1212; 1221; 1231; 1259; 1268; 1287; 1311; 1328; 1339; 1349; 1406; 1427; 1459; 1489; 1490; 1500; 1509; 1510; 1517; 1534; 1734; 3029; 3034; 3046; 3054; 3058; 3081; 3092; 3092; 3097; 3098; 3109; 3113; 3122; 3124; 3132; 3213
		B3
		95; 197; 222; 242; 255; 278; 318; 375; 421; 433; 460; 519; 635; 678; 712; 755; 764; 819; 832; 882; 893; 907; 919; 934; 947; 956; 969; 982; 1018; 1039; 1060; 1115; 1130; 1159; 1183; 1209; 1218; 1227; 1254; 1263; 1285; 1307; 1323; 1335; 1343; 1405; 1425; 1455; 1488; 1489; 1499; 1507; 1510; 1517; 1535; 1720; 3031; 3037; 3048; 3058; 3061; 3086; 3096; 3097; 3102; 3103; 3113; 3117; 3126; 3128; 3141; 3219
		B4
		95; 199; 222; 242; 254; 278; 316; 373; 421; 433; 460; 520; 636; 680; 713; 756; 765; 818; 831; 881; 892; 908; 919; 934; 947; 955; 968; 981; 1017; 1039; 1058; 1114; 1129; 1155; 1181; 1206; 1215; 1225; 1251; 1261; 1282; 1303; 1319; 1331; 1341; 1400; 1421; 1452; 1483; 1484; 1493; 1502; 1504; 1511; 1528; 1715; 3025; 3031; 3043; 3053; 3056; 3080; 3088; 3090; 3094; 3097; 3107; 3111; 3119; 3121; 3133; 3212
		MPW1PW91
		B1
		94; 197; 223; 240; 255; 275; 322; 379; 418; 434; 458; 521; 648; 688; 725; 767; 780; 832; 848; 908; 914; 920; 941; 958; 967; 977; 989; 1003; 1031; 1053; 1079; 1131; 1151; 1184; 1210; 1230; 1242; 1252; 1281; 1290; 1301; 1331; 1347; 1361; 1370; 1428; 1446; 1475; 1513; 1514; 1524; 1533; 1535; 1541; 1561; 1764; 3068; 3073; 3087; 3096; 3099; 3126; 3138; 3141; 3144; 3145; 3154; 3157; 3166; 3168; 3179; 3257
		B2
		95; 196; 220; 238; 251; 275; 316; 373; 417; 433; 455; 521; 647; 688; 724; 766; 779; 824; 843; 903; 910; 915; 936; 955; 958; 971; 982; 995; 1019; 1044; 1070; 1122; 1140; 1174; 1201; 1220; 1229; 1241; 1269; 1279; 1288; 1319; 1333; 1347; 1358; 1403; 1422; 1457; 1487; 1488; 1498; 1508; 1510; 1515; 1534; 1755; 3054; 3057; 3074; 3082; 3086; 3112; 3125; 3128; 3131; 3132; 3142; 3145; 3153; 3155; 3159; 3245
		B3
		94; 197; 224; 241; 256; 276; 319; 377; 419; 434; 457; 520; 646; 686; 718; 763; 777; 826; 843; 902; 913; 914; 934; 952; 958; 970; 982; 994; 1019; 1042; 1070; 1120; 1139; 1173; 1198; 1219; 1230; 1239; 1268; 1277; 1288; 1317; 1332; 1346; 1356; 1404; 1423; 1456; 1488; 1488; 1498; 1509; 1510; 1517; 1537; 1746; 3059; 3063; 3079; 3088; 3091; 3119; 3132; 3135; 3138; 3139; 3148; 3151; 3160; 3161; 3170; 3254
		B4
		94; 198; 222; 240; 254; 276; 315; 373; 418; 433; 456; 521; 646; 687; 719; 763; 777; 824; 842; 900; 911; 913; 934; 952; 957; 968; 980; 992; 1017; 1040; 1067; 1117; 1136; 1169; 1195; 1216; 1224; 1236; 1263; 1274; 1283; 1313; 1327; 1340; 1352; 1397; 1418; 1451; 1482; 1483; 1492; 1503; 1504; 1510; 1529; 1739; 3050; 3054; 3072; 3080; 3084; 3110; 3123; 3125; 3129; 3130; 3140; 3143; 3151; 3152; 3160; 3245
		mPW1K
		B1
		96; 202; 229; 244; 262; 281; 329; 387; 426; 443; 467; 532; 664; 705; 743; 785; 800; 850; 869; 931; 944; 949; 965; 981; 989; 1001; 1013; 1026; 1053; 1077; 1104; 1157; 1178; 1217; 1242; 1261; 1278; 1284; 1316; 1325; 1334; 1365; 1383; 1396; 1409; 1460; 1478; 1506; 1543; 1544; 1554; 1563; 1566; 1572; 1593; 1813; 3125; 3129; 3146; 3155; 3158; 3187; 3198; 3200; 3205; 3205; 3214; 3218; 3227; 3228; 3239; 3320
		B2
		96; 201; 226; 243; 258; 280; 323; 380; 425; 441; 464; 532; 662; 705; 743; 783; 798; 842; 864; 925; 938; 943; 959; 977; 980; 994; 1005; 1018; 1041; 1067; 1094; 1147; 1167; 1207; 1233; 1250; 1265; 1273; 1304; 1313; 1320; 1353; 1368; 1381; 1396; 1435; 1453; 1487; 1517; 1519; 1529; 1538; 1541; 1547; 1566; 1803; 3106; 3109; 3129; 3137; 3141; 3167; 3181; 3183; 3187; 3188; 3198; 3202; 3209; 3210; 3215; 3303
		B3
		95; 202; 228; 244; 262; 281; 326; 384; 426; 443; 465; 531; 663; 704; 737; 781; 797; 844; 865; 925; 939; 948; 958; 976; 980; 994; 1006; 1018; 1042; 1067; 1096; 1146; 1167; 1207; 1232; 1251; 1266; 1271; 1304; 1313; 1321; 1352; 1369; 1381; 1395; 1436; 1455; 1487; 1518; 1519; 1529; 1539; 1542; 1548; 1569; 1795; 3113; 3117; 3136; 3144; 3148; 3176; 3190; 3192; 3196; 3196; 3206; 3209; 3218; 3219; 3228; 3314
		B4
		95; 202; 227; 244; 261; 281; 323; 381; 426; 442; 464; 531; 662; 704; 738; 781; 796; 842; 863; 923; 936; 943; 957; 975; 979; 992; 1003; 1016; 1039; 1064; 1092; 1144; 1164; 1202; 1229; 1247; 1261; 1269; 1299; 1309; 1316; 1348; 1363; 1376; 1391; 1430; 1449; 1482; 1513; 1514; 1524; 1534; 1536; 1542; 1562; 1787; 3103; 3107; 3127; 3135; 3139; 3166; 3179; 3180; 3184; 3187; 3196; 3199; 3207; 3208; 3215; 3303

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

ANEXO D → Frequências vibracionais (cm⁻¹) obtidas para a canfenilona em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a.

Canfenilona	B3LYP	B1	96; 181; 195; 222; 232; 285; 316; 371; 426; 449; 482; 538; 644; 712; 755; 786; 834; 842; 886; 893; 923; 951; 968; 970; 978; 1024; 1035; 1058; 1082; 1136; 1161; 1181; 1197; 1222; 1244; 1260; 1271; 1299; 1317; 1337; 1350; 1362; 1422; 1445; 1511; 1516; 1526; 1530; 1537; 1543; 1559; 1840; 3049; 3053; 3066; 3072; 3075; 3098; 3107; 3115; 3119; 3122; 3127; 3134; 3135; 3140
		B2	96; 181; 196; 220; 231; 285; 312; 368; 426; 447; 481; 539; 644; 714; 754; 784; 828; 839; 883; 889; 921; 946; 963; 965; 973; 1015; 1027; 1051; 1074; 1128; 1153; 1173; 1189; 1211; 1236; 1250; 1263; 1287; 1306; 1325; 1338; 1351; 1400; 1425; 1487; 1492; 1503; 1507; 1513; 1520; 1535; 1837; 3036; 3040; 3054; 3060; 3063; 3084; 3096; 3104; 3107; 3111; 3116; 3123; 3124; 3127
		B3	96; 182; 199; 222; 233; 285; 313; 369; 426; 448; 482; 538; 643; 710; 752; 782; 828; 838; 879; 887; 918; 944; 960; 963; 970; 1014; 1025; 1049; 1073; 1125; 1151; 1172; 1187; 1210; 1230; 1248; 1258; 1286; 1305; 1322; 1335; 1346; 1401; 1425; 1486; 1491; 1502; 1506; 1514; 1519; 1536; 1812; 3039; 3043; 3058; 3064; 3067; 3090; 3101; 3109; 3111; 3116; 3121; 3128; 3129; 3134
		B4	96; 182; 199; 222; 232; 285; 310; 367; 426; 448; 482; 538; 643; 711; 751; 783; 826; 837; 879; 885; 918; 943; 959; 962; 969; 1013; 1024; 1047; 1071; 1123; 1147; 1171; 1184; 1205; 1229; 1244; 1256; 1282; 1301; 1318; 1331; 1343; 1396; 1420; 1482; 1486; 1496; 1501; 1507; 1513; 1529; 1810; 3033; 3037; 3053; 3059; 3062; 3084; 3094; 3101; 3104; 3109; 3114; 3121; 3122; 3128
	MPW1PW91	B1	94; 182; 195; 221; 233; 285; 316; 372; 427; 448; 484; 543; 657; 722; 767; 793; 841; 855; 907; 914; 944; 965; 978; 987; 991; 1027; 1040; 1069; 1093; 1143; 1173; 1193; 1210; 1232; 1256; 1277; 1283; 1301; 1329; 1346; 1359; 1373; 1422; 1445; 1511; 1516; 1527; 1531; 1538; 1544; 1562; 1876; 3076; 3078; 3095; 3101; 3104; 3131; 3141; 3151; 3155; 3157; 3161; 3168; 3170; 3175
		B2	93; 181; 195; 219; 230; 284; 311; 367; 425; 444; 483; 542; 656; 722; 765; 790; 833; 851; 903; 909; 940; 958; 970; 981; 984; 1016; 31; 60; 1084; 1132; 1163; 1183; 1200; 1220; 1247; 1265; 1272; 1287; 1316; 1332; 1344; 1361; 1397; 1421; 1486; 1490; 1502; 1507; 1512; 1519; 1535; 1870; 3060; 3062; 3082; 3087; 3091; 3115; 3128; 3139; 3141; 3144; 3148; 3154; 3156; 3160
		B3	95; 182; 198; 221; 232; 284; 313; 370; 427; 446; 484; 542; 656; 720; 765; 790; 835; 851; 901; 909; 939; 958; 970; 980; 984; 1016; 1031; 1061; 1084; 1132; 1164; 1185; 1200; 1221; 1243; 1266; 1270; 1289; 1318; 1332; 1345; 1358; 1400; 1424; 1486; 1491; 1502; 1507; 1514; 1520; 1538; 1852; 3066; 3069; 3088; 3094; 3097; 3123; 3136; 3146; 3149; 3152; 3156; 3162; 3164; 3169
		B4	95; 181; 197; 219; 231; 284; 310; 366; 426; 445; 483; 542; 656; 720; 763; 789; 833; 849; 900; 907; 938; 956; 968; 978; 981; 1014; 1029; 1057; 1081; 1128; 1159; 1182; 1197; 1215; 1241; 1261; 1267; 1283; 1313; 1327; 1339; 1354; 1394; 1418; 1480; 1484; 1496; 1501; 1507; 1513; 1530; 1847; 3057; 3060; 3081; 3086; 3090; 3114; 3127; 3137; 3138; 3143; 3147; 3152; 3154; 3160
	mPW1K	B1	96; 188; 200; 225; 239; 290; 323; 380; 435; 456; 494; 556; 674; 741; 790; 813; 860; 878; 930; 938; 967; 989; 1001; 1012; 1015; 1050; 1065; 1095; 1123; 1171; 1205; 1226; 1243; 1267; 1289; 1315; 1319; 1334; 1366; 1383; 1394; 1411; 1455; 1477; 1541; 1546; 1557; 1562; 1569; 1575; 1594; 1939; 3133; 3136; 3154; 3161; 3164; 3192; 3202; 3211; 3215; 3218; 3222; 3228; 3230; 3236
		B2	96; 187; 202; 224; 236; 289; 317; 374; 434; 453; 493; 555; 672; 739; 785; 809; 853; 872; 923; 931; 962; 980; 991; 1002; 1005; 1037; 1053; 1083; 1112; 1157; 1191; 1215; 1230; 1251; 1274; 1299; 1304; 1316; 1351; 1363; 1375; 1394; 1427; 1449; 1511; 1516; 1528; 1533; 1539; 1545; 1564; 1910; 3110; 3113; 3136; 3141; 3145; 3170; 3184; 3192; 3194; 3199; 3203; 3209; 3211; 3217
		B3	96; 188; 202; 225; 237; 289; 320; 377; 435; 454; 494; 555; 673; 739; 787; 809; 855; 874; 925; 934; 963; 982; 992; 1005; 1008; 1039; 1056; 1087; 1115; 1160; 1195; 1218; 1234; 1257; 1277; 1304; 1308; 1322; 1355; 1369; 1381; 1398; 1433; 1456; 1517; 1521; 1534; 1538; 1546; 1551; 1571; 1917; 3121; 3124; 3145; 3151; 3154; 3181; 3194; 3204; 3206; 3210; 3214; 3220; 3222; 3227
		B4	96; 187; 202; 224; 236; 289; 317; 374; 434; 453; 493; 555; 672; 739; 785; 809; 853; 872; 923; 931; 962; 980; 991; 1002; 1005; 1037; 1053; 1083; 1112; 1157; 1191; 1215; 1230; 1251; 1274; 1299; 1304; 1316; 1351; 1363; 1375; 1394; 1427; 1449; 1511; 1516; 1528; 1533; 1539; 1545; 1564; 1910; 3110; 3113; 3136; 3141; 3145; 3170; 3184; 3192; 3194; 3199; 3203; 3209; 3211; 3217

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

ANEXO E → Frequências vibracionais (cm⁻¹) obtidas para a 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases ^a.

		2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno			
		B3LYP	MPW1PW91	mPW1K	
B1		59; 116; 199; 233; 265; 293; 315; 360; 384; 388; 446; 461; 527; 554; 646; 741; 754; 798; 816; 853; 894; 906; 914; 963; 975; 984; 1012; 1022; 1041; 1078; 1084; 1152; 1169; 1175; 1199; 1225; 1251; 1266; 1281; 1307; 1328; 1364; 1370; 1383; 1413; 1422; 1447; 1508; 1512; 1517; 1525; 1533; 1537; 1555; 1828; 3054; 3058; 3061; 3066; 3073; 3081; 3117; 3118; 3124; 3128; 3131; 3140; 3146; 3152	59; 113; 206; 237; 270; 296; 315; 363; 385; 388; 447; 465; 534; 560; 662; 746; 767; 807; 828; 865; 913; 925; 930; 973; 989; 1000; 1024; 1036; 1052; 1090; 1098; 1167; 1190; 1192; 1214; 1237; 1265; 1281; 1295; 1326; 1330; 1371; 1378; 1392; 1423; 1429; 1448; 1508; 1511; 1517; 1526; 1535; 1540; 1559; 1863; 3079; 3083; 3091; 3096; 3104; 3111; 3151; 3153; 3159; 3160; 3162; 3172; 3180; 3185	58; 113; 211; 243; 276; 303; 321; 371; 394; 397; 456; 475; 548; 573; 681; 764; 792; 826; 850; 888; 935; 950; 953; 996; 1013; 1026; 1049; 1060; 1083; 1119; 1127; 1196; 1225; 1227; 1254; 1270; 1301; 1321; 1330; 1361; 1369; 1407; 1412; 1429; 1456; 1469; 1482; 1538; 1541; 1547; 1556; 1566; 1571; 1590; 1924; 3136; 3140; 3152; 3156; 3164; 3172; 3212; 3213; 3219; 3222; 3226; 3233; 3241; 3245	55; 111; 208; 241; 272; 299; 317; 368; 393; 395; 456; 474; 546; 571; 678; 762; 791; 821; 845; 884; 931; 944; 948; 988; 1005; 1019; 1040; 1051; 1075; 1110; 1118; 1185; 1214; 1218; 1245; 1259; 1289; 1310; 1318; 1348; 1357; 1393; 1397; 1415; 1435; 1452; 1464; 1514; 1518; 1524; 1532; 1541; 1547; 1566; 1898; 3124; 3127; 3142; 3147; 3154; 3162; 3204; 3206; 3211; 3214; 3217; 3224; 3230; 3235
	B2	58; 116; 199; 234; 265; 290; 316; 358; 384; 387; 446; 461; 528; 555; 646; 740; 757; 794; 811; 851; 892; 903; 911; 956; 970; 980; 1010; 1015; 1034; 1072; 1078; 1142; 1160; 1168; 1191; 1216; 1242; 1253; 1272; 1297; 1316; 1352; 1358; 1371; 1401; 1404; 1427; 1484; 1488; 1493; 1502; 1509; 1514; 1532; 1819; 3040; 3044; 3048; 3054; 3060; 3069; 3104; 3107; 3112; 3113; 3118; 3129; 3133; 3138	58; 112; 203; 237; 268; 292; 315; 359; 384; 386; 446; 463; 533; 560; 660; 745; 769; 801; 822; 862; 909; 920; 926; 964; 982; 993; 1018; 1027; 1046; 1082; 1090; 1156; 1179; 1183; 1203; 1227; 1255; 1268; 1283; 1313; 1316; 1356; 1363; 1379; 1398; 1415; 1427; 1482; 1485; 1491; 1500; 1509; 1514; 1533; 1851; 3064; 3066; 3077; 3083; 3090; 3098; 3136; 3140; 3142; 3146; 3148; 3159; 3165; 3170	57; 112; 208; 243; 274; 299; 322; 366; 392; 395; 456; 473; 547; 573; 679; 762; 795; 820; 845; 884; 931; 944; 948; 987; 1005; 1019; 1042; 1050; 1076; 1110; 1118; 1185; 1214; 1217; 1241; 1260; 1290; 1306; 1318; 1346; 1356; 1391; 1397; 1416; 1430; 1450; 1465; 1513; 1516; 1522; 1531; 1541; 1546; 1565; 1909; 3116; 3118; 3133; 3138; 3146; 3154; 3194; 3196; 3201; 3202; 3205; 3216; 3221; 3226	55; 111; 208; 241; 272; 299; 317; 368; 393; 395; 456; 474; 546; 571; 678; 762; 791; 821; 845; 884; 931; 944; 948; 988; 1005; 1019; 1040; 1051; 1075; 1110; 1118; 1185; 1214; 1218; 1245; 1259; 1289; 1310; 1318; 1348; 1357; 1393; 1397; 1415; 1435; 1452; 1464; 1514; 1518; 1524; 1532; 1541; 1547; 1566; 1898; 3124; 3127; 3142; 3147; 3154; 3162; 3204; 3206; 3211; 3214; 3217; 3224; 3230; 3235
	B3	55; 113; 198; 232; 262; 288; 311; 356; 382; 386; 445; 460; 524; 551; 642; 739; 753; 793; 809; 849; 888; 900; 908; 955; 967; 977; 1003; 1012; 1031; 1068; 1075; 1140; 1157; 1164; 1187; 1212; 1238; 1254; 1267; 1293; 1313; 1349; 1354; 1366; 1397; 1402; 1427; 1484; 1487; 1494; 1501; 1509; 1514; 1530; 1797; 3043; 3048; 3054; 3058; 3064; 3074; 3110; 3112; 3118; 3122; 3127; 3133; 3137; 3143	56; 111; 205; 236; 267; 292; 311; 359; 384; 387; 447; 464; 532; 558; 658; 743; 765; 802; 823; 861; 908; 919; 924; 965; 982; 992; 1016; 1026; 1043; 1080; 1089; 1156; 1179; 1182; 1203; 1225; 1252; 1270; 1283; 1312; 1316; 1356; 1362; 1377; 1402; 1413; 1428; 1484; 1486; 1493; 1501; 1511; 1516; 1534; 1836; 3070; 3073; 3085; 3089; 3096; 3104; 3146; 3148; 3154; 3155; 3157; 3165; 3173; 3177	58; 113; 211; 243; 276; 303; 321; 371; 394; 397; 456; 475; 548; 573; 681; 764; 792; 826; 850; 888; 935; 950; 953; 996; 1013; 1026; 1049; 1060; 1083; 1119; 1127; 1196; 1225; 1227; 1254; 1270; 1301; 1321; 1330; 1361; 1369; 1407; 1412; 1429; 1456; 1469; 1482; 1538; 1541; 1547; 1556; 1566; 1571; 1590; 1924; 3136; 3140; 3152; 3156; 3164; 3172; 3212; 3213; 3219; 3222; 3226; 3233; 3241; 3245	55; 111; 208; 241; 272; 299; 317; 368; 393; 395; 456; 474; 546; 571; 678; 762; 791; 821; 845; 884; 931; 944; 948; 988; 1005; 1019; 1040; 1051; 1075; 1110; 1118; 1185; 1214; 1218; 1245; 1259; 1289; 1310; 1318; 1348; 1357; 1393; 1397; 1415; 1435; 1452; 1464; 1514; 1518; 1524; 1532; 1541; 1547; 1566; 1898; 3124; 3127; 3142; 3147; 3154; 3162; 3204; 3206; 3211; 3214; 3217; 3224; 3230; 3235
	B4	54; 113; 196; 232; 261; 285; 313; 355; 383; 387; 445; 460; 525; 553; 642; 740; 755; 791; 807; 849; 889; 899; 907; 954; 966; 976; 1004; 1010; 1029; 1066; 1074; 1135; 1154; 1162; 1185; 1210; 1235; 1247; 1265; 1290; 1311; 1345; 1350; 1364; 1396; 1397; 1422; 1478; 1482; 1488; 1496; 1502; 1508; 1524; 1792; 3037; 3041; 3047; 3053; 3059; 3069; 3103; 3105; 3110; 3116; 3119; 3127; 3130; 3135	56; 111; 204; 237; 267; 290; 312; 357; 384; 387; 447; 463; 532; 559; 657; 743; 766; 800; 820; 861; 907; 918; 923; 963; 980; 990; 1015; 1024; 1041; 1078; 1086; 1152; 1173; 1179; 1198; 1222; 1249; 1263; 1279; 1308; 1312; 1351; 1358; 1373; 1395; 1409; 1423; 1478; 1480; 1486; 1495; 1504; 1509; 1527; 1828; 3061; 3064; 3076; 3081; 3089; 3097; 3136; 3139; 3144; 3145; 3148; 3157; 3163; 3167	55; 110; 207; 242; 272; 296; 318; 364; 392; 395; 456; 473; 546; 572; 677; 762; 792; 818; 842; 883; 930; 942; 946; 986; 1003; 1016; 1039; 1048; 1073; 1107; 1115; 1182; 1210; 1214; 1237; 1256; 1285; 1303; 1314; 1343; 1351; 1387; 1393; 1411; 1428; 1447; 1460; 1509; 1512; 1518; 1527; 1536; 1542; 1559; 1888; 3113; 3116; 3132; 3137; 3145; 3153; 3193; 3194; 3199; 3203; 3205; 3214; 3219; 3223	55; 110; 207; 242; 272; 296; 318; 364; 392; 395; 456; 473; 546; 572; 677; 762; 792; 818; 842; 883; 930; 942; 946; 986; 1003; 1016; 1039; 1048; 1073; 1107; 1115; 1182; 1210; 1214; 1237; 1256; 1285; 1303; 1314; 1343; 1351; 1387; 1393; 1411; 1428; 1447; 1460; 1509; 1512; 1518; 1527; 1536; 1542; 1559; 1888; 3113; 3116; 3132; 3137; 3145; 3153; 3193; 3194; 3199; 3203; 3205; 3214; 3219; 3223

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

ANEXO F → Frequências vibracionais (cm⁻¹) obtidas para a 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases ^a.

		6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno			
		B3LYP	MPW1PW91	mPW1K	
B1		67; 83; 205; 218; 242; 293; 316; 348; 369; 409; 438; 487; 500; 549; 656; 703; 764; 794; 816; 857; 897; 906; 934; 946; 971; 983; 991; 1024; 1029; 1062; 1084; 1125; 1162; 1191; 1220; 1237; 1247; 1254; 1287; 1309; 1324; 1351; 1357; 1369; 1383; 1429; 1447; 1506; 1512; 1524; 1526; 1536; 1539; 1557; 1844; 3059; 3064; 3064; 3066; 3075; 3085; 3111; 3116; 3129; 3132; 3134; 3136; 3146; 3151	63; 80; 206; 218; 244; 297; 318; 350; 371; 407; 440; 491; 504; 557; 669; 714; 774; 805; 826; 869; 915; 925; 951; 953; 991; 998; 1007; 1029; 1040; 1075; 1099; 1142; 1171; 1206; 1232; 1250; 1261; 1266; 1299; 1325; 1329; 1360; 1366; 1381; 1394; 1430; 1447; 1506; 1512; 1525; 1527; 1537; 1541; 1560; 1879; 3086; 3090; 3094; 3096; 3104; 3116; 3145; 3149; 3164; 3166; 3166; 3172; 3180; 3184	62; 80; 211; 225; 250; 304; 325; 358; 380; 415; 449; 502; 516; 572; 687; 736; 794; 827; 849; 892; 938; 948; 975; 978; 1017; 1023; 1034; 1053; 1070; 1105; 1126; 1179; 1200; 1241; 1265; 1286; 1297; 1303; 1334; 1358; 1368; 1397; 1403; 1424; 1433; 1465; 1480; 1536; 1543; 1555; 1557; 1567; 1572; 1591; 1939; 3143; 3147; 3154; 3155; 3164; 3178; 3206; 3210; 3226; 3226; 3228; 3232; 3240; 3244	61; 81; 207; 221; 243; 298; 324; 356; 374; 411; 449; 501; 516; 570; 685; 736; 793; 822; 844; 889; 934; 943; 964; 973; 1009; 1016; 1028; 1041; 1061; 1095; 1116; 1165; 1186; 1230; 1253; 1274; 1283; 1290; 1319; 1343; 1355; 1382; 1388; 1410; 1419; 1440; 1455; 1511; 1517; 1530; 1533; 1542; 1547; 1565; 1924; 3122; 3126; 3135; 3138; 3147; 3160; 3189; 3195; 3207; 3209; 3211; 3213; 3222; 3226
	B2	67; 84; 201; 217; 236; 289; 316; 347; 365; 407; 438; 487; 499; 548; 656; 705; 764; 790; 814; 854; 895; 902; 930; 938; 966; 980; 987; 1016; 1020; 1054; 1076; 1114; 1151; 1183; 1211; 1227; 1236; 1243; 1276; 1299; 1313; 1340; 1345; 1357; 1372; 1407; 1425; 1482; 1488; 1500; 1502; 1512; 1516; 1533; 1834; 3046; 3050; 3051; 3054; 3063; 3074; 3099; 3105; 3116; 3119; 3123; 3123; 3134; 3139	63; 81; 202; 215; 237; 291; 317; 348; 365; 403; 439; 491; 503; 555; 667; 715; 773; 800; 822; 866; 911; 920; 942; 947; 983; 992; 1002; 1017; 1032; 1065; 1089; 1129; 1158; 1196; 1221; 1238; 1249; 1254; 1285; 1311; 1317; 1346; 1352; 1368; 1381; 1405; 1422; 1481; 1486; 1499; 1502; 1510; 1515; 1533; 1866; 3070; 3074; 3079; 3083; 3092; 3103; 3132; 3137; 3150; 3152; 3154; 3158; 3166; 3170	62; 80; 211; 225; 250; 304; 325; 358; 380; 415; 449; 502; 516; 572; 687; 736; 794; 827; 849; 892; 938; 948; 975; 978; 1017; 1023; 1034; 1053; 1070; 1105; 1126; 1179; 1200; 1241; 1265; 1286; 1297; 1303; 1334; 1358; 1368; 1397; 1403; 1424; 1433; 1465; 1480; 1536; 1543; 1555; 1557; 1567; 1572; 1591; 1939; 3143; 3147; 3154; 3155; 3164; 3178; 3206; 3210; 3226; 3226; 3228; 3232; 3240; 3244	61; 81; 207; 221; 243; 298; 324; 356; 374; 411; 449; 501; 516; 570; 685; 736; 793; 822; 844; 889; 934; 943; 964; 973; 1009; 1016; 1028; 1041; 1061; 1095; 1116; 1165; 1186; 1230; 1253; 1274; 1283; 1290; 1319; 1343; 1355; 1382; 1388; 1410; 1419; 1440; 1455; 1511; 1517; 1530; 1533; 1542; 1547; 1565; 1924; 3122; 3126; 3135; 3138; 3147; 3160; 3189; 3195; 3207; 3209; 3211; 3213; 3222; 3226
	B3	70; 87; 204; 219; 242; 290; 316; 348; 367; 409; 438; 486; 499; 546; 653; 701; 762; 791; 811; 852; 891; 900; 927; 939; 964; 976; 984; 1014; 1018; 1054; 1075; 1113; 1151; 1181; 1208; 1225; 1235; 1243; 1274; 1298; 1310; 1337; 1344; 1355; 1367; 1408; 1426; 1481; 1488; 1500; 1502; 1512; 1516; 1534; 1805; 3049; 3054; 3056; 3059; 3068; 3079; 3105; 3111; 3121; 3127; 3128; 3128; 3139; 3144	66; 84; 205; 218; 244; 293; 318; 349; 368; 407; 440; 491; 503; 554; 667; 711; 772; 801; 820; 865; 910; 919; 943; 946; 983; 991; 1000; 1018; 1031; 1066; 1090; 1131; 1160; 1196; 1220; 1239; 1250; 1255; 1286; 1312; 1318; 1346; 1353; 1369; 1379; 1409; 1426; 1481; 1487; 1500; 1503; 1513; 1517; 1535; 1845; 3076; 3081; 3087; 3090; 3098; 3111; 3141; 3145; 3159; 3160; 3161; 3166; 3174; 3178	65; 83; 211; 224; 249; 301; 325; 358; 377; 414; 449; 502; 515; 569; 684; 733; 792; 823; 844; 889; 933; 943; 967; 972; 1010; 1016; 1027; 1041; 1061; 1097; 1118; 1168; 1189; 1231; 1254; 1275; 1286; 1292; 1323; 1345; 1358; 1383; 1391; 1412; 1419; 1444; 1459; 1512; 1519; 1531; 1534; 1544; 1548; 1568; 1907; 3131; 3135; 3144; 3146; 3155; 3170; 3199; 3204; 3217; 3219; 3220; 3223	65; 83; 211; 224; 249; 301; 325; 358; 377; 414; 449; 502; 515; 569; 684; 733; 792; 823; 844; 889; 933; 943; 967; 972; 1010; 1016; 1027; 1041; 1061; 1097; 1118; 1168; 1189; 1231; 1254; 1275; 1286; 1292; 1323; 1345; 1358; 1383; 1391; 1412; 1419; 1444; 1459; 1512; 1519; 1531; 1534; 1544; 1548; 1568; 1907; 3131; 3135; 3144; 3146; 3155; 3170; 3199; 3204; 3217; 3219; 3220; 3223
	B4	68; 87; 203; 218; 240; 287; 316; 347; 365; 409; 439; 487; 500; 546; 654; 702; 763; 790; 810; 852; 891; 899; 927; 937; 962; 976; 982; 1013; 1017; 1051; 1072; 1109; 1148; 1178; 1205; 1221; 1232; 1239; 1271; 1296; 1308; 1333; 1340; 1352; 1366; 1402; 1421; 1476; 1483; 1494; 1496; 1506; 1510; 1527; 1800; 3043; 3048; 3050; 3053; 3063; 3074; 3098; 3105; 3113; 3120; 3122; 3122; 3132; 3137	64; 83; 203; 216; 241; 289; 318; 348; 365; 405; 440; 491; 504; 554; 666; 712; 772; 800; 819; 864; 909; 917; 941; 945; 981; 990; 999; 1016; 1029; 1062; 1086; 1124; 1156; 1192; 1216; 1233; 1246; 1250; 1282; 1307; 1315; 1341; 1348; 1364; 1376; 1402; 1419; 1475; 1482; 1494; 1497; 1505; 1510; 1528; 1836; 3068; 3072; 3078; 3082; 3091; 3103; 3131; 3137; 3150; 3152; 3153; 3156; 3164; 3169	64; 83; 203; 216; 241; 289; 318; 348; 365; 405; 440; 491; 504; 554; 666; 712; 772; 800; 819; 864; 909; 917; 941; 945; 981; 990; 999; 1016; 1029; 1062; 1086; 1124; 1156; 1192; 1216; 1233; 1246; 1250; 1282; 1307; 1315; 1341; 1348; 1364; 1376; 1402; 1419; 1475; 1482; 1494; 1497; 1505; 1510; 1528; 1836; 3068; 3072; 3078; 3082; 3091; 3103; 3131; 3137; 3150; 3152; 3153; 3156; 3164; 3169	64; 83; 203; 216; 241; 289; 318; 348; 365; 405; 440; 491; 504; 554; 666; 712; 772; 800; 819; 864; 909; 917; 941; 945; 981; 990; 999; 1016; 1029; 1062; 1086; 1124; 1156; 1192; 1216; 1233; 1246; 1250; 1282; 1307; 1315; 1341; 1348; 1364; 1376; 1402; 1419; 1475; 1482; 1494; 1497; 1505; 1510; 1528; 1836; 3068; 3072; 3078; 3082; 3091; 3103; 3131; 3137; 3150; 3152; 3153; 3156; 3164; 3169

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

ANEXO G → Frequências vibracionais (cm⁻¹) obtidas para o peroxiradical cíclico em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases ^a.

Peroxiradical cíclico	B3LYP	B1	60; 143; 185; 191; 229; 237; 275; 322; 328; 370; 441; 462; 512; 551; 647; 699; 754; 795; 830; 840; 880; 888; 920; 934; 947; 964; 969; 975; 1025; 1040; 1059; 1107; 1137; 1162; 1189; 1195; 1223; 1234; 1263; 1284; 1301; 1313; 1335; 1352; 1369; 1425; 1449; 1510; 1514; 1524; 1529; 1536; 1540; 1558; 1598; 3055; 3060; 3073; 3081; 3084; 3108; 3118; 3123; 3128; 3131; 3134; 3144; 3145; 3184
		B2	57; 143; 186; 191; 229; 236; 276; 322; 328; 368; 441; 461; 513; 553; 648; 701; 755; 796; 823; 837; 876; 884; 914; 930; 942; 959; 962; 969; 1016; 1033; 1050; 1100; 1129; 1154; 1179; 1188; 1213; 1226; 1253; 1275; 1289; 1302; 1324; 1339; 1360; 1404; 1429; 1487; 1491; 1502; 1506; 1513; 1518; 1535; 1596; 3042; 3046; 3061; 3069; 3071; 3095; 3106; 3111; 3116; 3120; 3123; 3133; 3134; 3168
		B3	75; 143; 184; 194; 228; 238; 270; 316; 323; 366; 438; 458; 510; 547; 653; 696; 753; 790; 824; 833; 871; 881; 892; 922; 941; 958; 962; 967; 1015; 1030; 1050; 1095; 1127; 1153; 1180; 1188; 1213; 1222; 1253; 1271; 1289; 1304; 1323; 1338; 1354; 1403; 1429; 1487; 1491; 1502; 1506; 1513; 1517; 1535; 1603; 3046; 3050; 3067; 3074; 3077; 3102; 3112; 3118; 3122; 3126; 3128; 3136; 3139; 3178
		B4	75; 143; 185; 192; 228; 237; 271; 316; 324; 364; 439; 459; 510; 549; 655; 698; 754; 792; 822; 833; 870; 880; 890; 922; 941; 958; 960; 966; 1014; 1029; 1048; 1092; 1125; 1149; 1176; 1186; 1209; 1221; 1250; 1268; 1285; 1300; 1319; 1334; 1351; 1399; 1425; 1482; 1486; 1496; 1501; 1507; 1511; 1528; 1603; 3040; 3043; 3061; 3069; 3071; 3096; 3105; 3110; 3114; 3119; 3123; 3129; 3133; 3172
	MPW1PW91	B1	56; 144; 185; 199; 230; 240; 283; 328; 332; 377; 445; 462; 517; 559; 656; 711; 765; 807; 836; 856; 903; 910; 944; 960; 975; 976; 986; 991; 1030; 1045; 1068; 1119; 1145; 1177; 1202; 1204; 1233; 1246; 1275; 1296; 1307; 1326; 1344; 1359; 1389; 1428; 1452; 1511; 1516; 1526; 1531; 1539; 1544; 1564; 1639; 3082; 3085; 3102; 3110; 3112; 3141; 3151; 3160; 3164; 3165; 3168; 3178; 3179; 3213
		B2	58; 146; 186; 199; 230; 239; 285; 328; 333; 375; 445; 460; 517; 561; 656; 711; 764; 807; 829; 853; 898; 906; 940; 954; 968; 969; 980; 984; 1019; 1036; 1059; 1109; 1134; 1168; 1190; 1195; 1221; 1236; 1264; 1282; 1296; 1314; 1331; 1345; 1379; 1405; 1429; 1487; 1491; 1503; 1507; 1514; 1519; 1539; 1634; 3066; 3069; 3089; 3097; 3099; 3125; 3139; 3147; 3150; 3153; 3156; 3165; 3167; 3196
		B3	73; 141; 183; 191; 227; 237; 275; 319; 326; 366; 440; 458; 514; 557; 663; 708; 762; 803; 829; 850; 895; 907; 930; 947; 956; 968; 979; 981; 1017; 1034; 1060; 1106; 1135; 1169; 1194; 1197; 1222; 1235; 1266; 283; 1295; 1317; 1333; 1346; 1376; 1403; 1428; 1487; 1490; 1501; 1507; 1514; 1517; 1537; 1646; 3072; 3075; 3096; 3104; 3105; 3134; 3146; 3156; 3158; 3160; 3163; 3170; 3173; 3206
		B4	72; 141; 184; 189; 226; 236; 275; 318; 326; 363; 440; 458; 514; 559; 663; 709; 763; 804; 827; 849; 894; 905; 928; 947; 955; 966; 977; 978; 1014; 1032; 1056; 1103; 1132; 1164; 1190; 1194; 1216; 1233; 1261; 1278; 1290; 1312; 1327; 1341; 1372; 1396; 1422; 1481; 1484; 1495; 1501; 1507; 1511; 1530; 1642; 3064; 3066; 3089; 3096; 3098; 3125; 3137; 3145; 3148; 3152; 3155; 3160; 3164; 3197
	mPW1K	B1	61; 146; 189; 201; 234; 244; 286; 332; 337; 382; 452; 470; 527; 569; 682; 727; 791; 826; 854; 877; 926; 932; 947; 973; 987; 1000; 1010; 1013; 1052; 1069; 1093; 1144; 1171; 1210; 1235; 1237; 1266; 1280; 1310; 1331; 1340; 1364; 1381; 1394; 1429; 1460; 1483; 1541; 1545; 1557; 1561; 1570; 1575; 1595; 1741; 3139; 3143; 3163; 3171; 3173; 3202; 3212; 3221; 3224; 3226; 3229; 3238; 3240; 3281
		B2	58; 145; 190; 200; 233; 242; 286; 331; 337; 378; 451; 467; 527; 571; 681; 727; 789; 824; 847; 873; 921; 926; 941; 969; 980; 992; 1003; 1005; 1041; 1059; 1083; 1134; 1160; 1200; 1224; 1227; 1254; 1270; 1298; 1315; 1329; 1351; 1365; 1379; 1418; 1437; 1460; 1517; 1520; 1533; 1538; 1545; 1550; 1570; 1734; 3119; 3122; 3145; 3153; 3155; 3182; 3195; 3203; 3206; 3210; 3213; 3220; 3223; 3260
		B3	74; 144; 187; 195; 230; 240; 280; 326; 332; 375; 448; 466; 525; 567; 686; 724; 788; 821; 848; 872; 919; 924; 936; 967; 981; 992; 1004; 1006; 1041; 1059; 1086; 1133; 1163; 1202; 1228; 1231; 1255; 1270; 1302; 1319; 1330; 1355; 1370; 1382; 1417; 1437; 1461; 1517; 1520; 1533; 1539; 1546; 1549; 1570; 1745; 3128; 3130; 3154; 3161; 3163; 3193; 3205; 3214; 3216; 3219; 3221; 3228; 3232; 3270
		B4	73; 144; 189; 194; 230; 240; 280; 325; 332; 372; 448; 465; 525; 568; 686; 725; 788; 822; 846; 870; 917; 923; 933; 966; 979; 990; 1002; 1003; 1038; 1056; 1082; 1129; 1158; 1198; 1225; 1226; 1250; 1268; 1297; 1312; 1326; 1350; 1363; 1376; 1413; 1431; 1455; 1512; 1515; 1527; 1533; 1540; 1543; 1564; 1739; 3117; 3119; 3144; 3152; 3154; 3182; 3194; 3201; 3204; 3208; 3211; 3217; 3221; 3260

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

ANEXO H → Frequências vibracionais (cm⁻¹) obtidas para o ozonídeo primário em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases ^a.

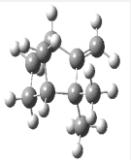

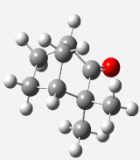



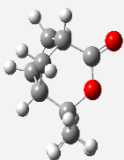
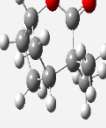


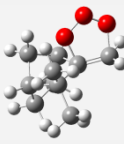

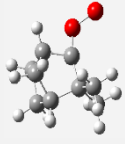
Ozonídeo Primário	Método	Nível	Frequências vibracionais (cm ⁻¹)	
			B3LYP	MPW1PW91
Ozonídeo Primário	B3LYP	B1	62; 95; 202; 246; 262; 270; 293; 307; 320; 353; 399; 412; 436; 479; 489; 513; 582; 699; 716; 741; 760; 787; 823; 836; 895; 896; 919; 931; 944; 962; 964; 971; 984; 999; 1024; 1037; 1050; 1070; 1100; 1135; 1159; 1183; 1203; 1216; 1234; 1247; 1251; 1270; 1280; 1305; 1339; 1345; 1351; 1361; 1376; 1431; 1453; 1514; 1519; 1524; 1527; 1534; 1541; 1543; 1561; 3047; 3055; 3065; 3070; 3075; 3090; 3096; 3101; 3109; 3117; 3121; 3122; 3128; 3132; 3147; 3148	
		B2	63; 94; 201; 247; 262; 272; 291; 305; 320; 350; 394; 412; 437; 478; 487; 517; 583; 700; 719; 737; 761; 788; 817; 833; 892; 892; 916; 930; 942; 956; 960; 966; 980; 992; 1015; 1029; 1044; 1064; 1094; 1127; 1153; 1176; 1196; 1208; 1225; 1237; 1243; 1262; 1270; 1293; 1328; 1334; 1341; 1348; 1362; 1409; 1432; 1490; 1496; 1501; 1505; 1511; 1518; 1519; 1536; 3033; 3041; 3053; 3059; 3062; 3071; 3083; 3089; 3095; 3107; 3108; 3108; 3117; 3121; 3128; 3135	
		B3	62; 93; 200; 246; 259; 264; 291; 304; 318; 351; 397; 410; 436; 476; 488; 514; 581; 695; 713; 736; 756; 783; 817; 831; 888; 890; 912; 924; 938; 953; 956; 963; 976; 989; 1012; 1027; 1041; 1061; 1090; 1123; 1148; 1172; 1192; 1205; 1222; 1234; 1239; 1257; 1266; 1291; 1324; 1331; 1336; 1345; 1362; 1409; 1431; 1490; 1495; 1500; 1504; 1511; 1518; 1520; 1537; 3037; 3044; 3057; 3063; 3066; 3085; 3088; 3094; 3101; 3111; 3111; 3114; 3121; 3125; 3139; 3144	
		B4	61; 93; 200; 246; 261; 266; 289; 302; 318; 348; 394; 410; 437; 476; 487; 516; 582; 696; 716; 729; 757; 785; 816; 830; 887; 889; 911; 923; 938; 952; 955; 962; 974; 987; 1009; 1023; 1040; 1060; 1089; 1121; 1147; 1170; 1191; 1203; 1219; 1231; 1237; 1257; 1265; 1288; 1320; 1327; 1334; 1341; 1359; 1404; 1427; 1485; 1490; 1495; 1500; 1506; 1512; 1514; 1531; 3031; 3038; 3052; 3058; 3060; 3077; 3082; 3088; 3093; 3103; 3104; 3107; 3115; 3119; 3131; 3135	
	MPW1PW91	B1	67; 97; 201; 247; 263; 275; 295; 312; 322; 358; 401; 419; 438; 484; 489; 525; 592; 714; 734; 771; 796; 808; 828; 850; 916; 917; 937; 962; 971; 976; 982; 986; 1001; 1013; 34; 1062; 1063; 1086; 1111; 1147; 1169; 1201; 1217; 1227; 1248; 1259; 1266; 1283; 1292; 1307; 1349; 1355; 1364; 1369; 1381; 1431; 1452; 1514; 1520; 1524; 1528; 1534; 1542; 1545; 1563; 3070; 3080; 3092; 3099; 3103; 3115; 3128; 3135; 3144; 3149; 3153; 3155; 3159; 3163; 3177; 3180	
		B2	67; 96; 199; 248; 262; 275; 292; 307; 321; 353; 395; 418; 438; 482; 487; 528; 592; 714; 738; 773; 793; 808; 820; 847; 911; 912; 933; 958; 963; 973; 979; 980; 994; 1004; 1024; 1053; 1054; 1077; 1103; 1138; 1162; 1192; 1207; 1217; 1238; 1248; 1255; 1272; 1280; 1293; 1336; 1341; 1352; 1354; 1366; 1405; 1427; 1488; 1494; 1498; 1504; 1509; 1516; 1519; 1535; 3055; 3064; 3080; 3087; 3088; 3093; 3113; 3122; 3129; 3137; 3138; 3141; 3146; 3150; 3157; 3165	
		B3	66; 96; 199; 248; 262; 268; 293; 308; 320; 356; 399; 417; 438; 482; 487; 526; 592; 711; 732; 768; 793; 806; 822; 846; 910; 911; 930; 957; 962; 971; 976; 978; 993; 1003; 1022; 1052; 1054; 1079; 1102; 1135; 1160; 1191; 1207; 1216; 1237; 1246; 1255; 1270; 1280; 1294; 1335; 1341; 1351; 1353; 1369; 1408; 1430; 1489; 1495; 1499; 1505; 1511; 1518; 1522; 1539; 3061; 3070; 3085; 3092; 3095; 3108; 3121; 3129; 3138; 3144; 3145; 3148; 3152; 3157; 3171; 3173	
		B4	66; 95; 198; 248; 262; 270; 291; 305; 320; 353; 395; 416; 438; 481; 486; 528; 592; 712; 735; 769; 788; 805; 820; 845; 908; 910; 930; 956; 961; 968; 975; 976; 991; 1000; 1019; 1047; 1050; 1075; 1099; 1133; 1157; 1188; 1203; 1213; 1233; 1243; 1251; 1268; 1275; 1290; 1331; 1335; 1347; 1348; 1364; 1401; 1423; 1483; 1489; 1493; 1500; 1505; 1512; 1515; 1531; 3052; 3061; 3078; 3085; 3086; 3098; 3111; 3120; 3127; 3134; 3136; 3138; 3144; 3148; 3161; 3162	

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

mPW1K	B1	68; 101; 205; 254; 269; 283; 302; 320; 330; 368; 411; 428; 447; 496; 501; 541; 609; 734; 763; 796; 830; 845; 872; 912; 940; 945; 962; 985; 993; 1006; 1011; 1026; 1034; 1047; 1065; 1094; 1102; 1125; 1144; 1179; 1201; 1235; 1251; 1260; 1286; 1292; 1304; 1319; 1329; 1340; 1386; 1391; 1403; 1405; 1423; 1464; 1484; 1544; 1550; 1555; 1561; 1566; 1574; 1577; 1595; 3127; 3136; 3151; 3159; 3162; 3181; 3189; 3195; 3205; 3209; 3213; 3215; 3219; 3223; 3240; 3245
	B2	66; 95; 198; 248; 262; 270; 291; 305; 320; 353; 395; 416; 438; 481; 486; 528; 592; 712; 735; 769; 788; 805; 820; 845; 908; 910; 930; 956; 961; 968; 975; 976; 991; 1000; 1019; 1047; 1050; 1075; 1099; 1133; 1157; 1188; 1203; 1213; 1233; 1243; 1251; 1268; 1275; 1290; 1331; 1335; 1347; 1348; 1364; 1401; 1423; 1483; 1489; 1493; 1500; 1505; 1512; 1515; 1531; 3052; 3061; 3078; 3085; 3086; 3098; 3111; 3120; 3127; 3134; 3136; 3138; 3143; 3148; 3161; 3162
	B3	66; 99; 203; 255; 268; 277; 300; 316; 328; 365; 408; 426; 448; 494; 499; 542; 608; 730; 761; 794; 828; 839; 868; 913; 935; 940; 956; 981; 985; 999; 1004; 1019; 1029; 1040; 1057; 1086; 1094; 1119; 1135; 1168; 1192; 1226; 1242; 1250; 1274; 1280; 1293; 1307; 1317; 1327; 1373; 1377; 1389; 1392; 1412; 1441; 1462; 1520; 1526; 1530; 1538; 1544; 1550; 1555; 1571; 3115; 3124; 3141; 3149; 3151; 3171; 3178; 3187; 3195; 3201; 3203; 3205; 3211; 3215; 3229; 3237
	B4	65; 99; 202; 255; 268; 278; 298; 313; 327; 362; 403; 424; 448; 492; 497; 545; 608; 731; 764; 797; 829; 838; 867; 906; 933; 937; 955; 979; 983; 997; 1002; 1018; 1027; 1039; 1053; 1081; 1088; 1112; 1131; 1165; 1189; 1223; 1237; 1246; 1270; 1278; 1288; 1304; 1312; 1323; 1368; 1372; 1384; 1388; 1407; 1434; 1455; 1515; 1520; 1525; 1533; 1538; 1544; 1549; 1564; 3105; 3113; 3132; 3140; 3141; 3160; 3167; 3177; 3183; 3189; 3191; 3193; 3201; 3205; 3217; 3225

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

Anexo I → Valores absolutos de entalpia (H, hartrees), entropia (S, calmol⁻¹K⁻¹) e energia livre de Gibbs (G, hartrees) a 298,15K, nos níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases ^a.

Funcional	Base	Propriedade	Canfeno	Ozônio	Canfenilona	Dioxirana	Ácido fórmico	Aldeído fórmico	6,6-ε ^b	2,2-ε ^c	Óxido nítrico	Óxido nítrico	Ozonídeo ^d	Peroxi. ^e	Peroxirad. ^f
															
B3LYP	B1	H	-390,428	-225,395	-426,383	-189,579	-189,717	-114,470	-501,620	-501,516	-129,880	-205,060	-615,913	-189,541	-501,454
		S	91,627	56,902	91,576	58,849	58,315	52,238	96,463	95,623	49,062	58,764	101,575	59,571	97,477
		G	-390,471	-225,422	-426,427	-189,607	-189,746	-114,495	-501,666	-501,662	-129,904	-205,087	-615,961	-189,570	-501,501
	B2	H	-390,459	-225,409	-426,414	-189,588	-189,733	-114,477	-501,654	-501,651	-129,886	-205,070	-615,954	-189,553	-501,489
		S	91,739	56,845	91,675	58,856	58,305	52,223	95,600	95,735	49,038	57,336	101,644	59,535	97,617
		G	-390,503	-225,436	-426,458	-189,616	-189,761	-114,502	-501,700	-501,696	-129,909	-205,097	-615,002	-189,581	-501,536
	B3	H	-390,462	-225,408	-426,418	-189,592	-189,738	-114,481	-501,657	-501,653	-129,888	-205,071	-615,955	-189,559	-501,496
		S	91,733	56,902	91,618	58,876	58,371	52,252	95,388	95,046	49,058	57,376	101,864	59,613	97,261
		G	-390,506	-225,462	-426,461	-189,620	-189,766	-114,506	-501,703	-501,698	-129,911	-205,098	-616,003	-189,587	-501,542
	B4	H	-390,470	-225,422	-426,429	-189,600	-189,749	-114,487	-501,672	-501,668	-129,894	-205,082	-615,972	-189,568	-501,511
		S	91,737	56,849	91,661	58,881	58,351	52,233	95,488	96,102	49,032	57,329	101,920	59,563	97,254
		G	-390,514	-225,449	-426,473	-189,627	-189,777	-114,512	-501,718	-501,714	-129,917	-205,109	-616,020	-189,597	-501,557
MPW1PW91	B1	H	-390,346	-225,332	-426,293	-189,528	-189,667	-114,435	-501,510	-501,507	-129,844	-205,006	-615,778	-189,485	-501,343
		S	91,411	56,780	91,398	58,730	58,259	52,218	96,339	95,257	49,038	58,687	100,841	59,448	97,110
		G	-390,390	-225,359	-426,337	-189,556	-189,695	-114,460	-501,555	-501,552	-129,868	-205,034	-615,826	-189,514	-501,389
	B2	H	-390,379	-225,345	-426,326	-189,538	-189,683	-114,443	-501,545	-501,542	-129,850	-205,017	-615,821	-189,497	-501,379
		S	91,665	56,731	91,602	58,743	58,249	52,207	95,591	95,490	49,016	57,265	101,045	59,421	97,085
		G	-390,423	-225,372	-426,369	-189,566	-189,711	-114,468	-501,591	-501,587	-129,873	-205,044	-615,869	-189,525	-501,425
	B3	H	-390,377	-225,342	-426,324	-189,540	-189,684	-114,445	-501,542	-501,538	-129,850	-205,016	-615,815	-189,500	-501,380
		S	91,556	56,778	91,471	58,750	58,304	52,230	95,296	95,590	49,034	57,675	101,158	59,476	97,073
		G	-390,421	-225,369	-426,367	-189,567	-189,712	-114,470	-501,588	-501,584	-129,873	-205,043	-615,863	-189,529	-501,426
	B4	H	-390,388	-225,356	-426,338	-189,547	-189,695	-114,451	-501,560	-501,556	-129,856	-205,026	-615,835	-189,509	-501,396
		S	91,640	56,729	91,584	58,759	59,289	52,215	96,475	95,646	49,010	57,255	101,237	59,439	97,160
		G	-390,432	-225,383	-426,381	-189,575	-189,723	-114,476	-501,606	-501,602	-129,879	-205,054	-615,883	-189,538	-501,443

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: **6,6-ε**: 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno.

^c: **2,2-ε**: 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno.

^d: **ozonídeo**: ozonídeo primário.

^e: **peroxi.**:peroximetileno.

^f:**peroxirad.**:peroxiradical cíclico.

ANEXO I: continua

ANEXO I: continuação

mPW1K	B1	H	-390,347	-225,280	-426,284	-189,502	-189,645	-114,428	-501,491	-501,488	-129,825	-204,968	-615,745	-189,452	-501,317	
		S	90,703	56,636	90,649	58,600	59,159	52,171	95,607	94,582	49,000	57,203	99,718	59,347	96,337	
		G	-390,390	-225,307	-426,328	-189,530	-189,673	-114,453	-501,536	-501,532	-129,848	-204,995	-204,995	-615,792	-189,480	-501,363
	B2	H	-390,379	-225,345	-426,325	-189,537	-189,682	-114,442	-501,544	-501,541	-129,850	-205,017	-205,017	-615,821	-189,497	-501,379
		S	91,665	56,731	91,602	58,743	59,249	52,207	96,591	95,490	49,016	57,265	101,045	59,421	97,085	
		G	-390,422	-225,372	-426,369	-189,565	-189,710	-114,467	-501,590	-501,587	-129,873	-205,044	-205,044	-615,869	-189,525	-501,425
	B3	H	-390,377	-225,290	-426,313	-189,512	-189,661	-114,431	-501,521	-501,518	-129,830	-204,976	-204,976	-615,779	-189,467	-501,351
		S	90,832	56,631	90,760	58,615	59,198	52,181	95,557	94,934	48,997	57,192	100,007	59,350	96,317	
		G	-390,42	-225,317	-426,356	-189,540	-189,689	-114,456	-501,567	-501,563	-129,853	-205,003	-205,003	-615,826	-189,495	-501,397
	B4	H	-390,389	-225,304	-426,328	-189,519	-189,672	-114,438	-501,540	-501,536	-129,837	-204,988	-204,988	-615,800	-189,476	-501,369
		S	90,909	56,581	90,849	58,623	58,181	52,166	95,821	95,007	48,971	57,147	100,084	59,309	96,374	
		G	-390,432	-225,330	-426,371	-189,547	-189,700	-114,463	-501,586	-501,582	-129,860	-205,015	-205,015	-615,847	-189,504	-501,415

^a:**B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: 6,6-ε: 6,6-dimetil-ε-caprolactona-2,5-metileno.

^c: 2,2-ε: 2,2-dimetil-ε-caprolactona-3,6-metileno.

^d: ozonídeo: ozonídeo primário.

^e: peroxi.: peroximetileno.

^f:peroxirad.: peroxiradical cíclico.

ANEXO J → Algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação são do ozonídeo primário do 1-hexeno em nível B3LYP e base6-311G(d) (Ref^b).

	Ozonídeo primário												Ref ^b
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
dC ₁ C ₂	1,560	1,558	1,561	1,558	1,552	1,500	1,552	1,550	1,543	1,541	1,543	1,542	1,560
dC ₁ O ₃	1,423	1,421	1,427	1,421	1,414	1,412	1,417	1,414	1,406	1,404	1,408	1,405	1,424
dC ₂ O ₄	1,451	1,447	1,454	1,447	1,440	1,436	1,442	1,434	1,429	1,425	1,430	1,426	1,435
dO ₃ O ₅	1,442	1,436	1,444	1,440	1,421	1,415	1,422	1,418	1,399	1,393	1,392	1,394	1,446
dO ₄ O ₅	1,444	1,437	1,441	1,436	1,422	1,415	1,420	1,414	1,399	1,392	1,397	1,390	1,438
a°O ₃ C ₁ C ₂	104,90	104,90	105,12	105,09	104,58	105,53	104,70	104,66	104,17	104,13	104,26	104,22	104,40
a°C ₂ O ₄ O ₅	104,20	104,20	104,33	104,31	104,17	104,08	104,15	104,11	104,40	104,25	104,37	104,26	102,91
a°O ₃ O ₅ O ₄	101,03	101,07	101,02	100,06	101,22	101,27	101,23	101,28	101,57	101,61	101,60	101,63	101,49

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: SAMUNI *et al.*, 1998.

ANEXO K → Valores de desvios médios (%) de algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação são do ozonídeo primário do 1-hexeno em nível B3LYP e base 6-311G(d) (Ref^b).

	Desvio Médio (%)											
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
dC ₁ C ₂	0,00	0,13	0,06	0,13	0,51	3,85	0,51	0,64	1,09	1,22	1,09	1,15
dC ₁ O ₃	0,07	0,21	0,21	0,21	0,70	0,84	0,49	0,70	1,26	1,40	1,11	1,33
dC ₂ O ₄	1,11	0,84	1,32	0,84	0,35	0,07	0,49	0,07	0,42	0,70	0,35	0,63
dO ₃ O ₅	0,28	0,69	0,14	0,41	1,73	2,14	1,66	1,94	3,25	3,67	3,32	3,60
dO ₄ O ₅	0,42	0,07	0,21	0,14	1,11	1,60	1,25	1,67	2,71	3,20	2,85	3,34
a°O ₃ C ₁ C ₂	0,48	0,48	0,69	0,66	0,17	1,08	0,29	0,25	0,22	0,26	0,13	0,17
a°C ₂ O ₄ O ₅	1,25	1,25	1,38	1,36	1,22	1,14	1,20	1,17	1,45	1,30	1,42	1,31
a°O ₃ O ₅ O ₄	0,45	0,41	0,46	1,41	0,27	0,22	0,26	0,21	0,08	0,12	0,11	0,14

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: SAMUNI *et al.*, 1998.

ANEXO L → Algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação são do ozonídeo primário do etileno (Ref^b).

	Ozonídeo primário												Ref ^b
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K				
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	
dC ₁ C ₂	1,560	1,558	1,561	1,600	1,552	1,500	1,552	1,550	1,543	1,541	1,543	1,542	1,546
dC ₁ O ₃	1,423	1,421	1,427	1,423	1,414	1,412	1,417	1,414	1,406	1,404	1,408	1,405	1,417
dO ₃ O ₅	1,442	1,436	1,444	1,440	1,421	1,415	1,422	1,418	1,399	1,393	1,392	1,394	1,453
dC ₁ H ₆	1,093	1,091	1,092	1,090	1,092	1,091	1,092	1,090	1,087	1,085	1,087	1,085	1,093
dC ₁ H ₈	1,093	1,090	1,092	1,090	1,091	1,090	1,091	1,090	1,086	1,084	1,086	1,084	1,090
a°C ₁ C ₂ O ₄	101,50	101,42	101,38	101,30	101,28	101,19	101,18	101,09	101,06	100,93	101,97	100,84	103,70
a°C ₁ O ₃ O ₅	100,57	100,83	100,84	100,30	100,65	100,87	100,97	101,02	101,12	101,33	101,43	101,49	101,70
a°O ₃ O ₅ O ₄	101,30	101,70	101,20	100,06	101,22	101,27	101,23	101,28	101,57	101,61	101,60	101,63	101,30

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: GILLIES, KUCZKOWSKI, 1972.

ANEXO M → Valores de desvios médios (%) de algumas distâncias e ângulos de ligação (angstroms e graus, respectivamente) do ozonídeo primário do canfeno em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a. As distâncias e ângulos de ligação usados como padrões de comparação são do ozonídeo primário do etileno (Ref^b).

	Desvio Médio (%)											
	B3LYP				MPW1PW91				mPW1K			
	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4	B1	B2	B3	B4
dC ₁ C ₂	0,91	0,78	0,97	0,78	0,39	2,98	0,39	0,26	0,19	0,32	0,19	0,26
dC ₁ O ₃	0,42	0,28	0,71	0,28	0,21	0,35	0,00	0,21	0,78	0,92	0,64	0,85
dO ₃ O ₅	0,76	1,17	0,62	1,17	2,20	2,62	2,13	2,41	3,72	4,13	3,79	4,06
dC ₁ H ₆	0,00	0,18	0,09	0,27	0,09	0,18	0,09	0,27	0,55	0,73	0,55	0,73
dC ₁ H ₈	0,28	0,00	0,18	0,00	0,09	0,00	0,09	0,00	0,37	0,55	0,37	0,55
a°C ₁ C ₂ O ₄	2,12	2,20	2,24	2,31	2,33	2,42	2,43	2,52	2,55	2,67	1,67	2,76
a°C ₁ O ₃ O ₅	1,11	0,86	0,85	0,69	1,03	0,82	0,72	0,67	0,57	0,36	0,27	0,21
a°O ₃ O ₅ O ₄	0,27	0,23	0,28	1,21	0,08	0,03	0,07	0,02	0,27	0,31	0,30	0,33

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: GILLIES, KUCZKOWSKI, 1988.

ANEXO N → Modos vibracionais do ozônio, seus respectivos modos conservados no estado de transição e seus valores de desvios médios (%) em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a.

Funcional	Base	Estados Estacionários	Modos Vibracionais (cm ⁻¹)			Desvio Médio (%)		
			Def. ang. ^b	Str. s. ^c	Str. a. ^d	Def. ang. ^b	Str. s. ^c	Str. a. ^d
B3LYP	B1	Ozônio	735	1240	1266	0,27	11,31	12,93
		Estado de transição	733	1114	1121			
	B2	Ozônio	755	1236	1272	1,07	11,45	14,18
		Estado de transição	747	1109	1114			
	B3	Ozônio	733	1219	1257	0,69	11,53	14,17
		Estado de transição	728	1093	1101			
	B4	Ozônio	751	1210	1262	1,08	11,42	14,62
		Estado de transição	743	1086	1101			
MPW1PW91	B1	Ozônio	764	1329	1331	1,06	17,51	15,74
		Estado de transição	756	1131	1150			
	B2	Ozônio	784	1320	1332	3,43	17,65	16,94
		Estado de transição	758	1122	1139			
	B3	Ozônio	762	1312	1322	1,20	17,14	16,17
		Estado de transição	753	1120	1138			
	B4	Ozônio	780	1299	1324	3,04	16,19	16,65
		Estado de transição	757	1118	1135			
mPW1K	B1	Ozônio	801	1414	1451	3,22	22,11	23,17
		Estado de transição	776	1158	1178			
	B2	Ozônio	823	1417	1439	6,19	23,43	23,31
		Estado de transição	775	1148	1167			
	B3	Ozônio	799	1408	1433	3,23	22,76	22,79
		Estado de transição	774	1147	1167			
	B4	Ozônio	819	1410	1417	5,81	23,58	21,74
		Estado de transição	774	1141	1164			

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b:Def. ang. = deformação angular.

^c: Str.s. = estiramento simétrico.

^d: Str.a. = estiramento assimétrico.

ANEXO O → Frequência vibracional (cm^{-1}) que representa o caráter π da dupla ligação do canfeno, seu correspondente valor no estado de transição e seus valores de desvios médios (%) em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a.

Funcional	Base	Estados Estacionários	Vibração (cm^{-1})	Desvio Médio (%)
B3LYP	B1	Canfeno	1740	9,16
		Estado de transição	1594	
	B2	Canfeno	1734	10,03
		Estado de transição	1576	
	B3	Canfeno	1720	9,35
		Estado de transição	1573	
	B4	Canfeno	1714	9,66
		Estado de transição	1563	
MPW1PW91	B1	Canfeno	1764	8,42
		Estado de transição	1627	
	B2	Canfeno	1755	9,21
		Estado de transição	1607	
	B3	Canfeno	1746	8,58
		Estado de transição	1608	
	B4	Canfeno	1739	9,03
		Estado de transição	1595	
mPW1K	B1	Canfeno	1813	8,50
		Estado de transição	1671	
	B2	Canfeno	1803	9,14
		Estado de transição	1652	
	B3	Canfeno	1795	8,46
		Estado de transição	1655	
	B4	Canfeno	1787	8,83
		Estado de transição	1642	

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

ANEXO P → Valores de Gibbs (hartrees) para reagentes e ponto de sela (OPT), ponto de sela (OPT + BSSE, em destaque) e correções BSSE para o ponto de sela obtidos em níveis B3LYP, MPW1PW91 e mPW1K em diferentes bases^a.

Funcional	Base	Cálculo	Reagentes	Ponto de sela	BSSE*	BSSE**
B3LYP	B1	OPT	-615,893421	-615,875896		
		OPT + BSSE*	n.a. ^b	-615,869227	0,006669	0,006718
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,869004		
	B2	OPT	-615,938892	-615,920067		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,912122	0,007945	0,007952
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,912038		
	B3	OPT	-615,920906	-615,920906		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,918541	0,002365	0,002408
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,918434		
	B4	OPT	-615,963171	-615,940105		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,938691	0,001414	0,001619
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,938487		
MPW1PW91	B1	OPT	-615,748537	-615,730705		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,724948	0,005757	0,005825
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,724705		
	B2	OPT	-615,795171	-615,775936		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,769168	0,006768	0,006778
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,769087		
	B3	OPT	-615,790061	-615,770093		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,767441	0,002652	0,002668
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,767317		
	B4	OPT	-615,814498	-615,791731		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,789968	0,001763	0,001841
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,789864		

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

^b: n.a. = não se aplica.

*: Correção BSSE incluída *a posteriori* (CP2).

** : Correção BSSE incluída no cálculo de otimização (CP1).

ANEXO P: continua

ANEXO P: continuação

mPWIK	B1	OPT	-615,698639	-615,677014		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,671729	0,005285	0,005333
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,671589		
	B2	OPT	-615,746976	-615,723732		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,717572	0,006160	0,006172
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,717524		
	B3	OPT	-615,737036	-615,713461		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,710349	0,003112	0,002876
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,710532		
	B4	OPT	-615,762748	-615,736280		
		OPT + BSSE*	n.a.	-615,734314	0,001966	0,002094
		OPT + BSSE**	n.a.	-615,734194		

^a: **B1**:6-31G(d); **B2**: 6-31G(2d,2p); **B3**: 6-31+G(d,p) e **B4**: 6-31+G(2d,2p).

*: Correção BSSE incluída *a posteriori* (CP2).

** : Correção BSSE incluída no cálculo de otimização (CP1).