



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

aa/bb/cc/dd-TDI

TAXAS DE REAÇÃO PARA SISTEMAS ENVOLVENDO METANOL E HALOGÊNIO

João Pedro Marretto Helmeister

Relatório de Iniciação Científica,
do Programa PIBIC orientada
pelo(a) Dr(a). Patrícia Regina Pe-
reira Barreto.

URL do documento original:

[<http://urlib.net/xx/yy>](http://urlib.net/xx/yy)

INPE
São José dos Campos
2022

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6923/6921

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

aa/bb/cc/dd-TDI

TAXAS DE REAÇÃO PARA SISTEMAS ENVOLVENDO METANOL E HALOGÊNIO

João Pedro Marretto Helmeister

Relatório de Iniciação Científica,
do Programa PIBIC orientada
pelo(a) Dr(a). Patrícia Regina Pe-
reira Barreto.

URL do documento original:

[<http://urlib.net/xx/yy>](http://urlib.net/xx/yy)

INPE
São José dos Campos
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sobrenome, Nomes.

Cutter Taxas de reação para sistemas envolvendo metanol e halogênios / João Pedro Marretto Helmeister; . – São José dos Campos : INPE, 2022.

xix + 41 p. ; (aa/bb/cc/dd-TDI)

Trabalho de Iniciação Científica () – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, AAAA.

Patrícia Regina Pereira Barreto : .

1.Taxa de Reação, Teoria do Estado de Transição, DFT, Metanol, Halogênios
I. Taxas de reação para sistemas envolvendo metanol e halogênios.

CDU 000.000



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](#).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](#).

Informar aqui sobre marca registrada (a modificação desta linha deve ser feita no arquivo publicacao.tex).

“Em todas as horas, preocupa-te resolutamente, como romano e homem, em fazer o que tens nas mãos com pontual e não fingida gravidade, com amor, liberdade e justiça, e procura tempo livre para libertar-te de todas as demais distrações.”

MARCO AURÉLIO
em “Meditações”, 170-180

A minha família e amigos, que diante de tudo me apoiaram fielmente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primordialmente à minha orientadora, Patricia Barreto, por todo conhecimento e experiência compartilhados no decorrer deste trabalho, bem como a amizade desenvolvida. Ademais, sou grato ao meu amigo Alberto Seletto por ter me indicado à essa realização.

Além disso, devo meus agradecimentos ao INPE pela oportunidade de realizar esta iniciação, bem como ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa. E por último, não menos importante, à minha universidade - UNICAMP por possibilitar uma oportunidade nesse setor.

RESUMO

Como forma de progredir nos estudos de taxa de reação e Teoria das Estruturas de Transição, em uma abordagem teórica, realizaram-se cálculos ab initio por meio do software Gaussian, de modo a investigar a cinética da reação entre metanol (CH_3OH) com átomos do grupo dos halogênios (Br, F e Cl) e o hidrogênio (H), explorando os canais de reação que podem ser encontradas. As otimizações de geometria e cálculos de frequência foram realizados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando o método B3LYP com a base 6-311g(2d,d,p) e as energias foram calculadas em CBS-QB3 e CCSD(T). Para cada grupo de reagentes foram encontrados três caminhos de reação diferentes ($\text{OH}+\text{CH}_3\text{X}$, $\text{HX}+\text{CH}_3\text{O}$ e $\text{HOX}+\text{CH}_3$). Todos os dados foram tratados com o software APUAMA, desenvolvido pelo grupo, as taxas de reação foram calculadas na faixa de temperatura de 200K – 4000K. O código APUAMA também fornece as propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas. Como existem diferentes caminhos de reação, as taxas de ramificação entre os diferentes produtos foram calculadas a fim de determinar qual caminho de reação é o mais provável. Dados geométricos, frequências e taxas calculados foram comparados com as referências, com boa concordância. No nosso conhecimento, alguns dos caminhos explorados neste estudo não possuem referenciais disponíveis.

Palavras-chave: Taxa de Reação. Teoria do Estado de Transição. DFT. Metanol. Halogênios.

REACTION RATES FOR SYSTEMS INVOLVING METHANOL AND HALOGENS

ABSTRACT

Ab initio theory calculations were performed with the Gaussian Software as a way to investigate the kinetics on the reaction of methanol (CH_3OH) and hydrogen (H) and halogen atoms (Br, F, Cl, and H) and explore reaction pathways that could be found. All data collected is treated with APUAMA for rate coefficients and branching ratios using transition state theory over the temperature range of $200 - 4000\text{K}$. Results found are compared via reference data, when found, as a way to sustain our work.

Keywords: Methanol. Halogens. TST. Reaction Rate. DFT.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 (a) Superfície de energia potencial (SEP) 3-D para uma reação colinear $A + BC \rightarrow X^\ddagger \rightarrow AB + C$, (b) Curvas de isoenergia para a SEP	3
3.1 Reagentes e produtos para as reações $\text{CH}_3\text{OH} + \text{X}$: (a) reagentes, (b) produtos das reações envolvente H (H_2 , H_2O , CH_4), (c) produtos das reações envolvente F (CH_3F , HF , HOF), (d) produtos das reações envolvente Cl (CH_3Cl , HOCl , HCl), (e) produtos das reações envolvente Br (CH_3Br , HOBr , HBr), comparadas com as referências (DATABASE, 2022)	8
3.2 Estruturas de transição para as reações $\text{CH}_3\text{OH} + \text{X}$: (a) TS das reações envolvente H ($\text{CH}_3\text{O}-\text{H}_2$, CH_4-OH , $\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$), (b) TS das reações envolvente F ($\text{CH}_3\text{O}-\text{HF}$, $\text{CH}_3\text{F}-\text{OH}$, CH_3-HOF), (c) TS das reações envolvente Cl ($\text{CH}_3\text{O}-\text{HCl}$, $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{OH}$, CH_3-HOCl), (d) TS das reações envolvente Br ($\text{CH}_3\text{O}-\text{HBr}$, $\text{CH}_3\text{Br}-\text{OH}$, CH_3-HOBr)	9
3.3 (a) Taxas de reação para a reação com Hidrogênio, (b) Taxas de ramificação para reação com Hidrogênio, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (HIDAKA Y.AND OKI; KAWANO, 1989), (ARONOWITZ et al., 1977), (d) Taxas relacionadas com os dados de referência (WARNATZ, 1984), (MEANA-PANEDA et al., 2011), (JODKOWSKI et al., 1999)	19
3.4 (a) Taxas de reação para a reação com Flúor, (b) Taxas de ramificação para reação com Fluor, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (GLAUSER; KOSZYKOWSKI, 1991), (JODKOWSKI et al., 1998a)	21
3.5 (a) Taxas de reação para a reação com Cloro, (b) Taxas de ramificação para reação com Cloro, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (JODKOWSKI et al., 1998a), (SMITH et al., 2002)	23
3.6 (a) Taxas de reação para a reação com Bromo, (b) Taxas de ramificação para reação com Bromo, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (J.C.; E., 1968), (S. et al., 1996), (BUCKLEY; WHITTLE, 1962), (JODKOWSKI J.T.AND RAYEZ, 1998)	25
3.7 Parâmetro de Hammond para reação com: (a) hidrogênio, (b) flúor, (c) cloro e (d) bromo	27
A.1 (a) IRC para a reação R1:H, (b) IRC para a reação R2:H, (c) IRC para a reação R3:H	38

A.2	(a) IRC para a reação R1:F, (b) IRC para a reação R2:F, (c)IRC para a reação R3:F	39
A.3	(a) IRC para a reação R1:Cl, (b) IRC para a reação R2:Cl, (c)IRC para a reação R3:Cl	40
A.4	(a) IRC para a reação R1:Br, (b) IRC para a reação R2:Br, (c)IRC para a reação R3:Br	41

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Energia de Ponto Zero (em kJ mol^{-1}) e Frequências Vibracionais (em cm^{-1}) para os reagentes, produtos e estrutura de transição	12
3.2 Energia total das moléculas envolvidas nas reações $\text{CH}_3\text{OH}+\text{X}$, com $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e Br (energias em hartree e entalpia em kJ mol^{-1})	15
3.3 Barreiras no sentido direto (V_f) e reverso (V_r) e entalpia de reação ΔH_f , obtida por B3LYP/6-311g(2d,d,p), CCSD(T)/6-311g(2d,d,p) e CBS-QB3, comparadas com as entalpias de reação experimental (valores em kJ mol^{-1})	16
3.4 Parâmetro χ para cada reação estudada	26

SUMÁRIO

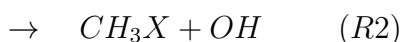
	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 Metodologia	3
2.1 Teoria das Estruturas de Transição	3
2.2 Postulado de Hammond	4
2.3 Cálculos Ab initio e Taxas de Reação	5
3 Resultados e Discussão	7
3.1 Reações $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{Produtos}$	17
3.2 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produtos}$	18
3.3 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl} \rightarrow \text{Produtos}$	21
3.4 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br} \rightarrow \text{Produtos}$	23
3.5 Postulado de Hammond	26
4 CONCLUSÕES	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
APÊNDICE – FIGURAS DE IRC	37

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que, o metanol é um dos gases orgânicos mais abundantes presentes na atmosfera (BATES *et al.*, 2021), dado seu uso como matéria prima pela indústria química. Estudos em torno deste gás estão principalmente focados com as emissões na atmosfera (poluição) e na contribuição da destruição da camada de ozônio (O_3). A molécula pode reagir com o ozônio, através do grupo hidroxila (OH), formando espécies do grupo XO (BEGUM; SUBRAMANIAN, 2015). Porém, com o crescente uso desse gás como aditivo de combustíveis e para outros fins orgânicos, a concentração na atmosfera de seus produtos é crescente (JACOB *et al.*, 2005). Deste modo, uma abordagem teórica desse assunto mostra seu valor para a química, pois é capaz de prever interações com outras espécies que podem estar presentes na atmosfera.

Destinando avançar nos estudos de taxa de reação, o presente trabalho pretende explorar e aprofundar na interatividade das espécies de hidrogênio (H) e halogênios (F, Cl e Br) com o metanol em uma faixa de temperatura (200K - 4000K) trabalhando produtos formados por eles, em uma análise cinética por cálculos de taxa de reação e propriedades termodinâmicas. Ao nosso conhecimento, poucos são os estudos recentes disponíveis sobre o assunto e estes podem não oferecer uma quantidade de dados relevantes sobre os produtos aqui trabalhados, ilustrando que carece de pesquisas e ainda é significativamente limitado aos trabalhos mais antigos sobre o tema. O banco de dados de referência padrão (NIST) (DATABASE, 2022) para cinética, usado nesta análise, oferece alguns produtos para a reação $CH_3OH + X$, com $X = H, F, Cl$ e Br , (mais especificamente $HX + CH_3O$, $HX + CH_2OH$ e $CH_3 + H_2O$), no entanto, vários destes resultados são datados com mais de dez anos (JODKOWSKI *et al.*, 1998b), (DóBé *et al.*, 1996), (DURANT, 1991a). O foco tende a ser em grupos menores de produtos (grupos HX principalmente) ou reações com composição semelhante de moléculas de halogênio, mas não com átomos isolados (BEDJANIAN, 2020) (JODKOWSKI *et al.*, 1998b). Os trabalhos envolvendo reações com metanol se concentram em reações envolvendo as seguintes espécies: B, C, Ba, Be, H/D, F, Cl, Br, I, N, O, Kr, Sc, Cr, OH/OD, Br_2 , C_2 , CH/CD, CN, N_2 , O_2 , C_2H , H_2O , HO_2 , NCO, NO_2 , NH_2 , $CC=N$, CCL_2 , HCF, HCO, CCL_3 , CF_3 , CH_3/CD_3 , CF_3O , CH_2O , e moléculas maiores como benzeno, CH_2OO , $SiCl_4$, Si_2Cl_6 , entre outras, além da dissociação em moléculas menores, como H_2+CH_2O , H_2O+CH_2 , CH_3+OH , H_2+HCOH , $H+CH_3O$ (DATABASE, 2022). Sob esse prisma, o presente trabalho dedica-se à explorar o tema, ampliando os estudos disponíveis, por meio da apresentação de produtos ainda não expostos, fazendo uso dados de referência como forma de evidenciar a precisão dos métodos aqui trabalhados.

Com esta breve exposição, o trabalho computacional realizado utilizando o código de estrutura eletrônica Gaussian09 (FRISCH; AL, 2016), foi suficiente para fornecer informações relacionadas com a formação de vários grupos de produtos como (R1), (R2) e (R3). Por um método de otimização de geometria, cálculos de frequências, energia e IRC (coordenada da reação intrínseca) foram encontrados os principais produtos como:



Kaiser e Wallington(KAISER; WALLINGTON, 2009), em seu estudo fornecem as taxas de reação para $CH_3OH + Cl =$ produtos com uma dependência da temperatura para o intervalo de 291 – 400 K , enquanto que, Yuri Bedjanin (BEDJANIAN, 2020) realiza o estudo na faixa de 225 – 900 K, realizando comparações de seus cálculos com trabalhos anteriores sobre o tema.

Samiyara Begum e Ranga Subramanian (BEGUM; SUBRAMANIAN, 2015) apresentaram um trabalho com reações similares, usando da Teoria do Estado de Transição Variacional em seus cálculos, mostrando a abstração do H no grupo metila (CH_3) de CH_3OH interagindo com ClO e BrO na temperatura faixa de 200 – 2500 K, mas não com átomos de halogênio isolados.

Emmanuel Assaf et al.(ASSAF et al., 2017) em uma investigação da fotólise de XeF_2 na presença de metanol, trabalhou com duas vias possíveis para a reação do flúor com o metanol, propondo uma abordagem termodinâmica e cinética através do cálculo das constantes de taxa de reação para eles.

Esse relatório é organizado da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica, com a metodologia utilizada, os calculos ab initio e o código APUAMA utilizado. No capítulo 3 apresentamos os resultados e discussões, e finalmente no capítulo 4 nossas conclusões.

2 Metodologia

2.1 Teoria das Estruturas de Transição

A TST, teoria das estruturas de transição (do inglês “*Transition State Theory*”), inicialmente formulada por Eyring em 1935 (EYRING, 1935) e, posteriormente, reformulada por Evans e Polanyi (EVANS; POLANYI, 1935), supõe a existência de um estrutura intermediária (complexo ativo ou ponto de sela), não estável e de energia mínima, entre reagentes e produtos. Considerando a reação bimolecular entre A e BC, sendo A, B e C átomos ou moléculas, temos:



Define-se então, uma estrutura intermediária ou complexo ativado ou ponto de sela, formado pelas moléculas dos reagentes, chamada X^\ddagger encontrada entre os reagentes e produtos. Conforme a distância entre A e BC diminui, reação caminha até o seu ponto de energia potencial máximo (entre reagentes e produtos) em X^\ddagger , onde encontra-se a estrutura de transição, e posteriormente segue até o seu produto, conforme BC distanciam-se, reduzindo gradativamente sua energia, conforme figura 2.1.

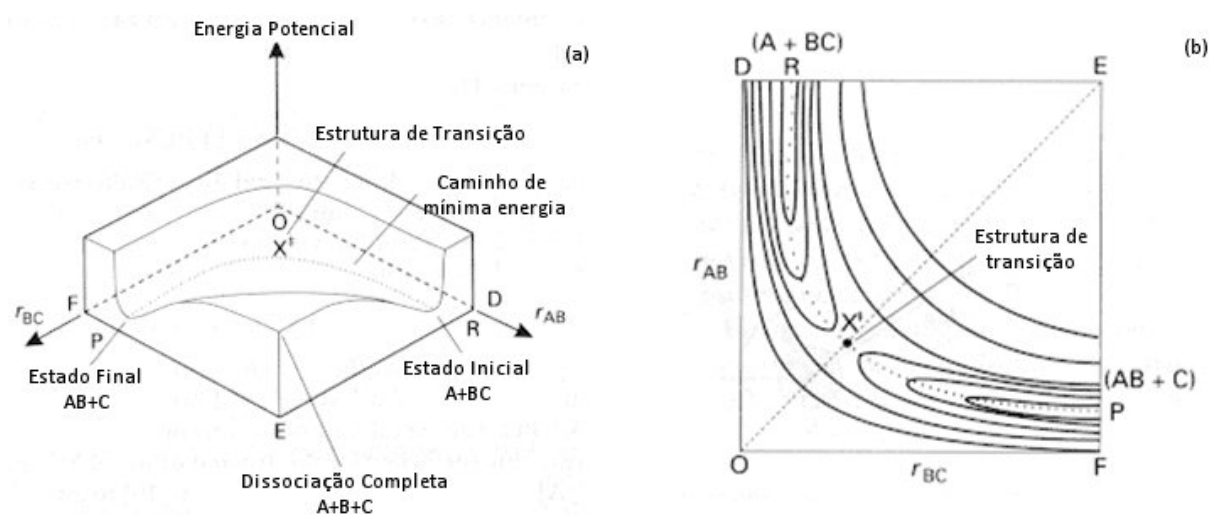


Figura 2.1 - (a) Superfície de energia potencial (SEP) 3-D para uma reação colinear $A + BC \rightarrow X^\ddagger \rightarrow AB + C$, (b) Curvas de isoenergia para a SEP

A TST permite o cálculo da taxa de reação a partir das propriedades moleculares e da estrutura de transição, fazendo uma análise mais estatística do que colisional. A taxa de reação pode, então, ser calculada por:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{X^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(\frac{-V_a^{G^\ddagger}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T temperatura, h constante de Planck, Q_{X^\ddagger} é uma função de partição da TS, estrutura de transição, Q_A e Q_{BC} são funções de partição dos reagentes e produtos, e $V_a^{G^\ddagger}$ é a barreira de energia. A função de partição total, Q_i é o produto entre as funções de partição de translação, Q_{trans} , que depende da massa das espécies, a de rotação, Q_{rot} , que é função do momento e/ou produto de inércia e simetria externa, ou seja está relacionada com a geometria do sistema, da função de partição de vibração, Q_{vib} , que depende dos modos vibracionais e a eletrônica, Q_{ele} , relacionando os níveis de energia da molécula de interesse.

2.2 Postulado de Hammond

O Postulado de Hammond (S.HAMMOND, 1955) é uma forma de estimar a quão próximo a estrutura de transição é dos reagentes e produtos. Para uma reação exotérmica, a TS terá maior semelhança estrutural com os reagentes, enquanto que para uma reação endotérmica sua semelhança maior será com os produtos.

Por meio da definição de um parâmetro χ relacionado às coordenadas do sistema, χ_{geom} , ou energias, χ_v , ou ainda, pela ordem da ligação, parâmetro de Pauling $\chi_{Pauling}$, podemos inferir se a TS vai se parecer mais com os reagentes ou produtos, e esse postulado é bem interessante para analisar séries de reações como nesse caso.

O parâmetro baseado nas energias é dado por:

$$\chi_v = \frac{V_f^\ddagger}{V_f^\ddagger + V_r^\ddagger} \quad (2.3)$$

Em que V_f^\ddagger e V_r^\ddagger são as barreiras de energia no sentido do direto e reverso, respectivamente. Vale ressaltar que, para uma reação exotérmica, $V_f^\ddagger < V_r^\ddagger$.

O parâmetro geométrico χ_{geom} é definido por:

$$\chi_{geom} = \frac{(r_1^\ddagger - r_{1,eq})_b}{(r_1^\ddagger - r_{1,eq})_b + (r_2^\ddagger - r_{2,eq})_m} \quad (2.4)$$

Onde r_1^\ddagger e $r_{1,eq}$ são as distâncias da ligação da TS e do reagente, respectivamente, para a ligação que irá se quebrar. Enquanto r_2^\ddagger e $r_{2,eq}$, são as distâncias da ligação da TS e do produto, respectivamente, para a ligação que irá se formar.

Por fim, o parâmetro $\chi_{Pauling}$ é dado por:

$$\chi_{Pauling} = \frac{\eta_m}{\eta_m + \eta_b} \quad (2.5)$$

onde η_m e η_b são as ordens de ligação, segundo Pauling, para as que ligações que irão formar e quebrar, respectivamente. O termo η é dado por:

$$\begin{aligned} \eta &= e^{-\beta(r_i^\ddagger - r_{i,eq})} \\ \beta &= \omega \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde ω é o modo vibracional da ligação que irá de quebrar e/ou formar, D_e é a energia de dissociação da referida ligação c é a velocidade da luz e h a constante de Planck e as distâncias r_i^\ddagger e $r_{i,eq}$, já foram definidas anteriormente, lembrando que $i = 1$ é para a ligação que se forma e $i = 2$ para a ligação que se quebra.

2.3 Cálculos Ab initio e Taxas de Reação

Para este trabalho, o método B3LYP (BECKE, 1993a; BECKE, 1993b; LEE W. YANG, 1998) e o conjunto das bases 6-311(2d,d,p) (MCLEAN; CHANDLER, 1980), internos ao cálculo CBS-QB3 (WOOD L. RADOM; JR., 2006) foi utilizado para a determinação das geometrias dos reagentes, produtos e TS, bem como o cálculos dos modos vibracionais. As TSs são identificadas por possuir uma e somente uma frequência imaginária (negativa), enquanto reagentes e produtos não possuem. Os métodos CBS-QB3(WOOD L. RADOM; JR., 2006) e CCSD(T) (BARTLETT; III, 1978) foram utilizados para determinar as energias das moléculas, utilizando o código de estrutura eletrônica Gaussian09 (FRISCH; AL, 2016).

Posteriormente, utilizando as informações coletadas, os parâmetros cinéticos foram determinadas pelo código APUAMA (EUCLIDES; BARRETO, 2017), desenvolvido pelo grupo, que fornece as taxas de reação em função da temperatura, bem como as propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas e as escreve na forma polinomial da NASA com 7 e 9 termos, respectivamente (GORDON; MCBRIDE, 1976), (GOLDEN, 1991).

Os cálculos de IRC, Coordenada Intrínseca de Reação (FUKUI, 1981; HRATCHIAN; SCHLEGEL, 2005), também foram realizados para todas as reações, para identificar qual TS conduz a formação de quais produtos, partindo dos reagentes.

3 Resultados e Discussão

Como mencionado nos capítulos anteriores, esse trabalho visa estudar as reações envolvendo metanol (CH_3OH) e átomos de hidrogênio e halogênios (F, Cl, Br). As geometrias foram otimizadas em B3LYP/6-311g(2d,d,p)(BECKE, 1993a; BECKE, 1993b; LEE W. YANG, 1998; MCLEAN; CHANDLER, 1980) e são apresentadas nas figuras 3.1 e 3.2 para os reagente/produtos e estruturas de transição, respectivamente, e comparadas com as referências, quando disponíveis.

Em um comparativo da geometria do metanol (CH_3OH) com a referência (DATABASE, 2022), observou-se que havia uma divergência que reside na segunda casa decimal para a ligação OH , de 0.01\AA e para os ângulos, $\widehat{\text{HOH}}$ e $\widehat{\text{HCH}}$, de 1° quando comparada a base de referência, demonstrando boa correlação.

Para os produtos da reação envolvendo o Hidrogênio 3.1(b), a diferença entre os dados calculados e de referência é de 0.005\AA para a molécula do H_2 , já para a molécula de água a diferença é de 0.01\AA na ligação OH e de 0.1° para o ângulo $\widehat{\text{HOH}}$, por fim a diferença na distância CH do metano (CH_4) é de 0.09\AA e de 0.14° para o ângulo $\widehat{\text{HCH}}$.

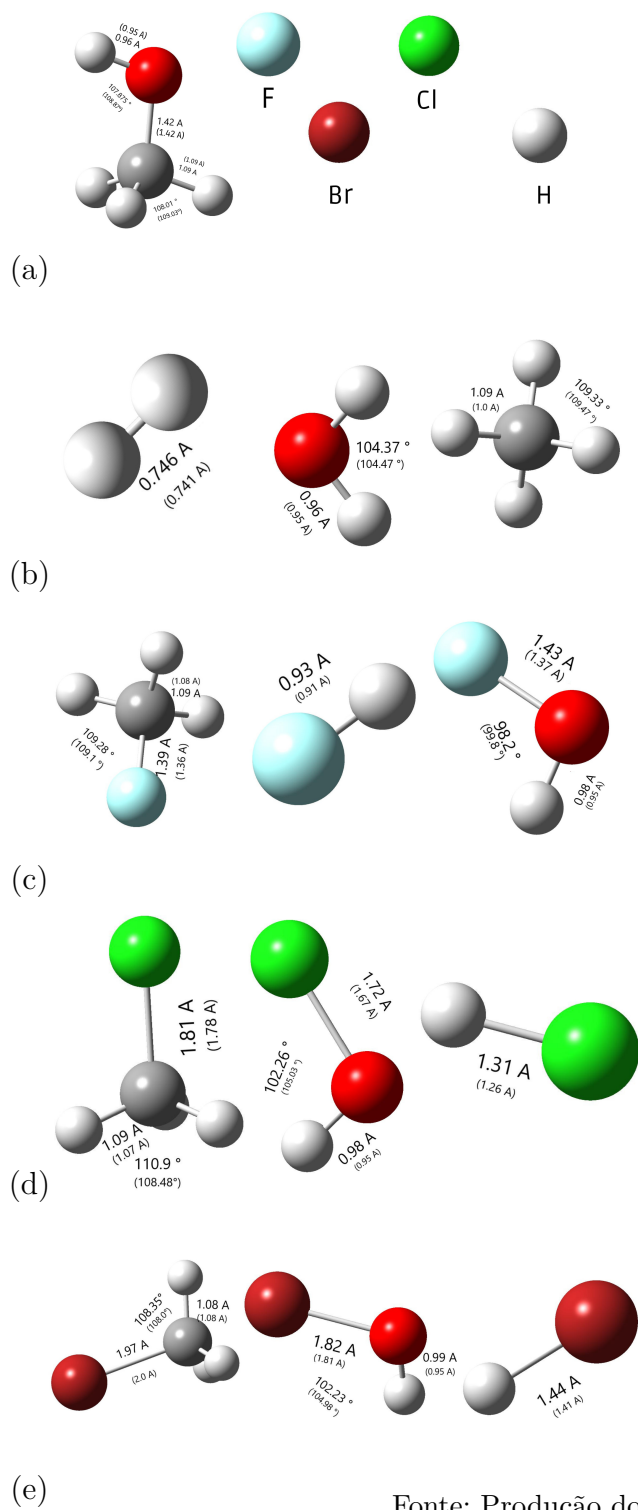
Em 3.1(c) com o átomo do Flúor, são vistas algumas diferenças em relação as referências. Para a distância da molécula HF observa-se uma diferença de 0.01\AA , e para HOF é de 0.05\AA na ligação OF e 0.03\AA em OH , enquanto o ângulo $\widehat{\text{HOF}}$ difere em 1.6° . Já CH_3F apresenta diferença de 0.01\AA nas ligações CH e 0.03\AA na distância CF .

Nos produtos da reação com o Cloro 3.1(d), também foram observadas algumas disparidades com as referências, sendo de 2.5° na molécula CH_3Cl , para o ângulo $\widehat{\text{HCH}}$ e 2.8° no ângulo $\widehat{\text{HOCl}}$. Para as distâncias das ligações, a molécula CH_3Cl varia de 0.03\AA na ligação CCl e 0.02\AA nas ligações CH . No produto HOCl , a ligação ClO difere em 0.05\AA , enquanto OH tem 0.03\AA de divergência com as referências. Por fim, HCl tem variação de 0.05\AA em sua ligação.

Por último, na reação com o Bromo 3.1(e), a maior desigualdade é vista no ângulo $\widehat{\text{HOBBr}}$, com variação de 2.75° comparada à referência. Para as distâncias, as diferenças residem na segunda casa decimal, com CH_3Br variando 0.03\AA na ligação BrC , HOBBr com 0.01\AA de diferença na distância BrO e HBr difere em 0.03\AA em sua ligação.

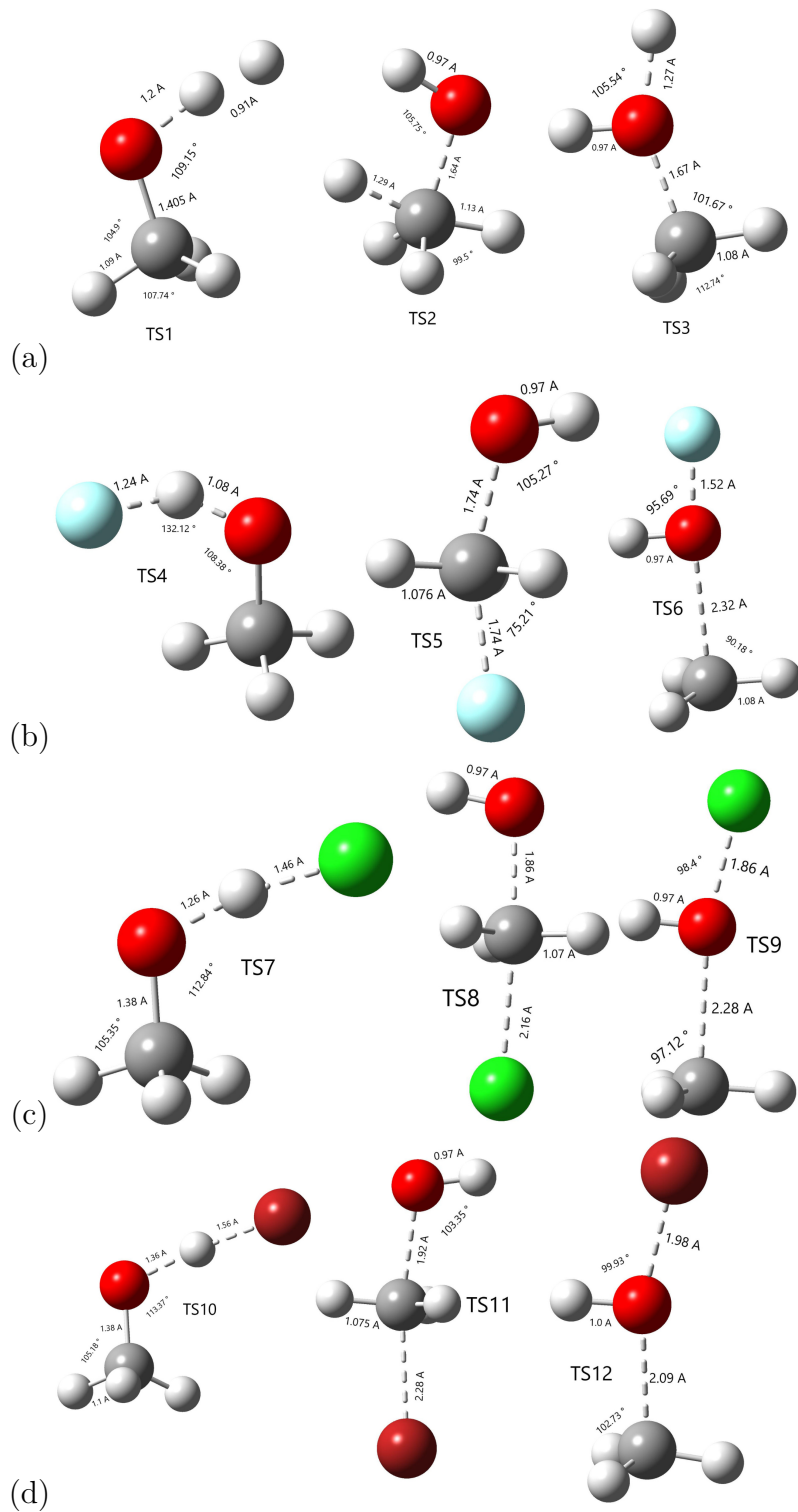
A tabela 3.1, apresenta as frequências calculadas para os reagentes, produtos e TS

Figura 3.1 - Reagentes e produtos para as reações $\text{CH}_3\text{OH}+\text{X}$: (a) reagentes, (b) produtos das reações envolvendo H (H_2 , H_2O , CH_4), (c) produtos das reações envolvendo F (CH_3F , HF , HOF), (d) produtos das reações envolvendo Cl (CH_3Cl , HOCl , HCl), (e) produtos das reações envolvendo Br (CH_3Br , HOBr , HBr), comparadas com as referências ([DATABASE, 2022](#))



Fonte: Produção do autor.

Figura 3.2 - Estruturas de transição para as reações $\text{CH}_3\text{OH}+\text{X}$: (a) TS das reações envolvento H ($\text{CH}_3\text{O}-\text{H}_2$, CH_4-OH , $\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$), (b) TS das reações envolvento F ($\text{CH}_3\text{O}-\text{HF}$, $\text{CH}_3\text{F}-\text{OH}$, CH_3-HOF), (c) TS das reações envolvento Cl ($\text{CH}_3\text{O}-\text{HCl}$, $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{OH}$, CH_3-HOCl), (d) TS das reações envolvento Br ($\text{CH}_3\text{O}-\text{HBr}$, $\text{CH}_3\text{Br}-\text{OH}$, CH_3-HOBr)



Fonte: Produção do autor.

em B3LYP/6-311g(2d,d,p) comparando com as referencias, quando existirem, bem como a energia de ponto zero, que é dada por:

$$E_{ZEP} = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν_i são os modos vibracionais, com $i = 3N - K$, com N o número de átomos da molécula e $K = 5$ para moléculas lineares, $K = 6$ para as moléculas não lineares e TS linear e $K = 7$ para a TS não linear.

A comparação entre as frequências calculadas e de referência é melhor analisada quando comparamos a energia de ponto de zero, E_{ZEP} , que é a somatória de todos os modos vibracionais. A diferença entre os dados calculados e de referência nesse caso é em média de 2.22 kJ mol^{-1} com valor mínimo de 0.10 kJ mol^{-1} para o H_2 e valor máximo de $11.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o CH_3O e a segunda maior diferença, de 5.25 kJ mol^{-1} para o CH_3Br , todas as demais abaixo de 4.0 kJ mol^{-1} .

Analisando de forma individual, para as moléculas diatômicas, H_2 , HF , HCl , HBr e OH a maior diferença foi observada para o HCl , com um erro de 56.69 cm^{-1} para o estiramento HCl , que corresponde a uma diferença de 0.34 kJ mol^{-1} na energia de ponto zero. As demais apresentam erro menor que 50.0 cm^{-1} para suas frequências não diferindo mais que 0.20 kJ mol^{-1} nas energias.

Para as moléculas triatômicas, H_2O , HOF , HOCl e HOBr a maior diferença foi observada para H_2O e a menor para o HOCl , com valores de 1.93 e 0.84 kJ mol^{-1} , respectivamente. As diferenças para os dobramentos HOH e HOCl foram de 43.55 , 12.56 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que para os estiramentos OH simétrico e anti-simétrico da água (H_2O) foram de 154.65 , 152.5 cm^{-1} , respectivamente, ao passo que para os estiramentos OH e CCl do HOCl foram de 26.58 , 172.27 cm^{-1} , respectivamente.

Para as moléculas, CH_3 , CH_4 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , apresentou como maior discrepância nos valores de energia 3.29 mol^{-1} e 5.25 kJ mol^{-1} para CH_4 e CH_3Br respectivamente. Sendo que, para o CH_4 houve uma divergência de 104.24 cm^{-1} no estiramento CH , e para a molécula do CH_3Br difere-se 132.91 cm^{-1} e 146 cm^{-1} nos estiramentos simétricos e assimétricos de CH .

Ademais, para o radical CH_3O que apresentou a maior variação nos valores das frequências ao comparar com a base de dados (CCCBDB, 2022), encontramos para a

deformação HCO o valor calculado foi de 717.16 cm^{-1} enquanto que a referência é de 651.5 cm^{-1} , uma variação de 65.16 cm^{-1} , ao passo que para o estiramento CH, o valor calculado foi de 2997.73 cm^{-1} , enquanto que o de referência é de 2840.00 cm^{-1} , variação de 157.39 cm^{-1} . Somando todas esses valores chegamos ao erro máximo de $11.30 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Por fim, para a molécula do CH_3OH , o valor encontrado da torção do eixo principal entre os radicais CH_3 e OH foi de 329.53 cm^{-1} enquanto que para a referência é de 200 cm^{-1} . O estiramento OH apresenta 3681 cm^{-1} na referência, já para o calculado por nós foi de 3838.39 cm^{-1} . Com isso, observou-se então um erro de 4 kJ mol^{-1} na energia calculada.

Tabela 3.1 – continuação da página anterior

Espécies	ZPE [kJ mol ⁻¹]	Frequências [cm ⁻¹]
HOF	36.48 35.00 [†]	954.17, 1399.06, 3745.84 (893, 1362, 3578 (HALONEN; HA, 1988))
HOCl	34.27 33.43 [†]	697.42, 1251.56, 3781.27 (724, 1239, 3609 (JACOX, 1994; SHIMANOUCHI, 2009))
HOBr	33.29 32.39 [†]	596.63, 1182.67, 3786.60 (620, 1163, 3615 (STANDARDS; TECHNOLOGY, 1997))
CH ₃ O	94.98 83.68 [†]	717.16, 963.31, 1106.56, 1360.40, 1370.97, 1517.35, 2889.91, 2956.59, 2997.73 (652.00, 914.00, 1047.00, 1412.00, 2758.00, 2840.00 (CCCBDB, 2022))
CH ₃ OH	134.18 130.18 [†]	329.53, 1053.14, 1085.94, 1167.80, 1379.82, 1489.31, 1491.92, 1507.76, 2974.16, 3016.05, 3098.89, 3838.39 (200.00, 1033.00, 1060.00, 1165.00, 1345.00, 1455.00, 1477.00, 2844.00, 2960.00, 3000.00, 3681.00(CCCBDB, 2022))
TS ₁ -H ₂ -CH ₃ O	125.86	1392.79 _g , 205.09, 418.87, 663.67, 1023.27, 1070.03, 1164.90, 1213.05, 1439.12, 1440.83, 1510.22, 1828.88, 2977.65, 3039.81, 3047.12
TS ₂ -CH ₄ -OH	133.94	1189.47 _g , 283.50, 371.11, 518.42, 1053.67, 1078.54, 1188.83, 1300.59, 1417.96, 1535.77, 1540.34, 2567.54, 2885.92, 2980.32, 3670.20
TS ₃ -H ₂ O-CH ₃	132.53	1385.19 _g , 138.61, 233.80, 439.56, 855.52, 890.16, 992.88, 1228.27, 1284.23, 1458.57, 1458.68, 3077.99, 3198.43, 3215.61, 3684.37
TS ₄ -HF-CH ₃ O	134.35	324.29 _g , 71.11, 208.07, 405.98, 1013.07, 1090.96, 1145.67, 1331.95, 1443.53, 1474.58, 1496.00, 3012.91, 3101.14, 3144.30, 3523.06
TS ₅ -CH ₃ F-OH	130.23	1014.41 _g , 286.63, 324.84, 409.67, 431.82, 935.82, 1119.63, 1170.21, 1248.06, 1260.55, 1412.44, 2884.20, 3218.77, 3317.95, 3751.57
TS ₆ -HOF-CH ₃	118.72	294.88 _g , 71.92, 111.00, 164.02, 328.02, 377.72, 494.83, 761.50, 1259.75, 1404.90, 1417.13, 3107.37, 3279.77, 3296.45, 3774.64
TS ₇ -HCl-CH ₃ O	114.79	1217.73 _g , 106.34, 152.78, 422.70, 917.64, 955.41, 1013.66, 1128.27, 1180.58, 1375.76, 1400.08, 1494.82, 2952.61, 3000.61, 3090.31
TS ₈ -CH ₃ Cl-OH	127.16	866.71 _g , 186.81, 232.30, 304.18, 321.92, 845.44, 1017.99, 1070.02, 1140.74, 1332.68, 1418.28, 3057.45, 3257.59, 3334.98, 3739.95
TS ₉ -HOCl-CH ₃	117.27	258.57 _g , 53.87, 118.77, 122.56, 337.85, 382.87, 390.90, 735.36, 1167.93, 1405.15, 1416.12, 3111.31, 3285.28, 3300.40, 3776.90
TS ₁₀ -HBr-CH ₃ O	114.12	525.32 _g , 105.39, 127.76, 468.81, 775.39, 951.44, 968.35, 1155.47, 1277.38, 1366.67, 1387.26, 1499.25, 2931.48, 2992.77, 3071.99
TS ₁₁ -CH ₃ Br-OH	125.53	804.22 _g , 147.98, 194.78, 258.48, 276.58, 806.05, 983.69, 1018.89, 1087.69, 1354.77, 1421.03, 3092.85, 3268.47, 3334.36, 3740.71
TS ₁₂ -HOBr-CH ₃	116.08	170.09 _g , 49.62, 116.72, 116.86, 300.96, 331.29, 373.47, 689.02, 1125.76, 1404.08, 1413.52, 3111.65, 3285.96, 3301.96, 3785.81

†: referência para a *E*_{ZEP}

A tabela 3.2 compara as energias calculadas em B3LYP/6-311g(2d,d,p) com as calculadas em CCSD(T)/6-311g(2d,d,p), e em CBS-QB3 e apresenta as entalpias de formação à 298.15K, para os reagentes e produtos. Observa-se que há uma grande variação nas energias obtidas por esses três métodos. Comparando as energias em B3LYP com a CCSD(T), é possível encontrar diferenças de até 2 hartree, enquanto que comparando as energias em CCSD(T) e CBS-QB3 essas diferenças podem chegar até 0.5 hartree. Lembrando que 1 hartree = 2625.5 kJ mol⁻¹ e que a precisão química aceitável é de 1 kcal mol⁻¹ ou 4.184 kJ mol⁻¹, concluímos que olhar somente as energias em hartree seria impossível avaliar qual método é o mais adequado para utilizar.

Por esta razão optou-se pela entalpia de reação, que é apresentada na tabela 3.3, juntamente com as barreiras de energia no sentido direto e reverso. Observa-se que somente para o método CCSD(T) não existem barreiras negativas, como deveria ser, porém comparando as entalpias de reação, verifica-se um erro máximo de 38.19 kJ mol⁻¹ para a reação nove, CH₃OH+Cl=CH₃+HOCl e um erro mínimo de 1.34 kJ mol⁻¹ para a reação dez, CH₃OH+Br=CH₃O+HBr, enquanto que o erro médio foi de 17.11 kJ mol⁻¹, ao passo que os erros máximos obtidos em B3LYP e CBS-QB3 foram de 27.33 e 46.00 kJ mol⁻¹, respectivamente, com erros mínimos de 1.65 e 1.56 mol⁻¹ para B3LYP e CBS-QB3, respectivamente, e erros médios de 12.72 e 13.62 mol⁻¹ para B3LYP e CBS-QB3, respectivamente. Por essa razão iremos utilizar as energias em CCSD(T)/6-311g(2d,d,p), por apresentar todas as barreiras positivas.

Outro dado interessante observado na tabela 3.3 é que as reações 2 – 5 são exotérmicas, pois apresentam entalpias de reação menor do que zero, enquanto as demais são endotérmicas, $\Delta H_f > 0$. As reações 6, 9 e 12 apresentam alta endotermia, $\Delta H_f > 150$ kJ mol⁻¹, o que significa que são reações com uma probabilidade de acontecer muito pequena.

No apêndice apresentamos os gráficos dos IRCs calculados para todas as reações apresentadas nessa seção. Em geral é possível verificar que as distâncias das ligações que se formam diminuem, enquanto que as distâncias das ligações que se quebram aumentam. Ligações que não estão envolvidas diretamente na reação permanecem praticamente inalteradas, bem como os ângulos não envolvidos, ao passo que os ângulos entre as ligações que se formam e/ou quebram se alteram. Nas figuras do apêndice as ligações e ângulos que não participam da reação não são apresentados por uma questão de clareza da figura.

Tabela 3.2 - Energia total das moléculas envolvidas nas reações $\text{CH}_3\text{OH}+\text{X}$, com $\text{X} = \text{H}$, F , Cl e Br (energias em hartree e entalpia em kJ mol^{-1})

Molécula	B3LYP	CCSD	CBS-QB3	$\Delta H_f(298)$ (CCCBDB, 2022)
H	-0.50215590	-0.49980982	-0.49840200	218.00
F	-99.75380960	-99.565746864	-99.64165900	79.38
Cl	-460.1663309	-459.62455691	-459.68218900	121.31
Br	-2574.10054160	-2572.47042530	-2572.82254500	111.87
H ₂	-1.179571	-1.16833621	-1.17957100	0.00
HF	-100.469727	-100.273110120	-100.35756900	-273.30
HCl	-460.835081	-460.28526424	-460.34585200	-92.31
HBr	-2574.74845	-2573.11096410	-2573.46673900	-36.29
OH	-75.75452740	-75.58915917	-75.64736000	37.36
CH ₃	-39.85375690	-39.73222720	-39.74173200	146.70
CH ₄	-40.53374230	-40.40583532	-40.40713500	-74.60
CH ₃ F	-139.78283820	-139.46565762	-139.56094600	-255.00
CH ₃ Cl	-500.152498	-499.48593540	-499.55901800	-81.87
CH ₃ Br	-2614.06846680	-2612.31416330	-2612.68610300	-36.40
H ₂ O	-76.44744800	-76.27612208	-76.33464900	-241.81
HOF	-175.5855278	-175.22062788	-175.36774300	-96.90
HOCl	-536.0030565	-535.28648214	-535.41982900	-74.50
HOBr	-2649.933411	-2648.12845840	-2648.55960400	-52.04
CH ₃ O	-115.0861214	-114.79839605	-114.87145600	21.00
CH ₃ OH	-115.7573945	-115.46655015	-115.53662900	-201.00
TS ₁ -H ₂ -CH ₃ O	-116.25081670	-115.94417899	-116.01609700	-
TS ₂ -CH ₄ -OH	-116.19996660	-115.89361735	-115.96878500	-
TS ₃ -H ₂ O-CH ₃	-116.2306973	-115.8405066700	-116.03440900	-
TS ₄ -HF-CH ₃ O	-215.5286407	-215.02486762	-215.18661600	-
TS ₅ -CH ₃ F-OH	-215.48394020	-214.97940752	-215.14165600	-
TS ₆ -HOF-CH ₃	-215.43979880	-214.94661152	-215.10279800	-
TS ₇ -HCl-CH ₃ O	-575.92411090	-575.07703091	-575.21056500	-
TS ₈ -CH ₃ Cl-OH	-575.87539000	-575.02747286	-575.16456400	-
TS ₉ -HOCl-CH ₃	-575.85665520	-575.01237567	-575.15239500	-
TS ₁₀ -HBr-CH ₃ O	-2689.84030930	-2687.90857220	-2688.33588200	-
TS ₁₁ -CH ₃ Br-OH	-2689.80048370	-2687.86621950	-2688.30078300	-
TS ₁₂ -HOBr-CH ₃	-2689.78950020	-2687.85665090	-2688.29343200	-

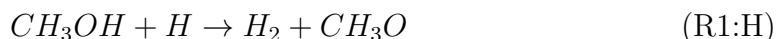
Tabela 3.3 - Barreiras no sentido direto (V_f) e reverso (V_r) e entalpia de reação ΔH_f , obtida por B3LYP/6-311g(2d,d,p), CCSD(T)/6-311g(2d,d,p) e CBS-QB3, comparadas com as entalpias de reação experimental (valores em kJ mol^{-1})

Reação	B3LYP			CCSD(T)			CBS-QB3			Exp. (CCCBDB, 2022)	
	V_f	V_r	ΔH_f	V_f	V_r	ΔH_f	V_f	V_r	ΔH_f	ΔH_f	ΔH_f
TS ₁ -H ₂ -CH ₃ O	22.93	39.06	-16.13	58.24	59.21	-0.98	49.71	91.71	-42.00	4.00	4.00
TS ₂ -CH ₄ -OH	156.44	231.84	-75.40	190.99	266.17	-75.18	173.93	225.03	-51.10	-54.24	-54.24
TS ₃ -H ₂ O-CH ₃	75.75	185.12	-109.36	330.43	440.67	-110.24	1.63	110.20	-108.56	-112.11	-112.11
TS ₄ -HF-CH ₃ O	-45.78	71.43	-117.21	19.51	122.45	-102.94	-21.87	111.34	-133.21	-130.68	-130.68
TS ₅ -CH ₃ F-OH	71.58	140.27	-68.69	138.86	197.99	-59.13	96.18	174.99	-78.81	-96.02	-96.02
TS ₆ -HOF-CH ₃	187.47	-1.35	188.82	224.97	16.39	208.57	198.20	17.53	180.67	171.42	171.42
TS ₇ -HCl-CH ₃ O	-1.01	-7.64	6.62	36.96	17.41	19.55	21.67	17.70	3.96	8.38	8.38
TS ₈ -CH ₃ Cl-OH	126.90	83.06	43.85	167.07	125.03	42.04	142.44	109.78	32.66	35.18	35.18
TS ₉ -HOCl-CH ₃	176.09	0.42	175.68	206.71	16.63	190.08	174.39	24.07	150.33	151.89	151.89
TS ₁₀ -HBr-CH ₃ O	46.28	-15.06	61.34	74.57	2.07	72.50	61.15	6.07	55.08	73.84	73.84
TS ₁₁ -CH ₃ Br-OH	150.84	59.10	91.74	185.77	97.41	88.36	153.31	85.80	67.50	90.09	90.09
TS ₁₂ -HOBr-CH ₃	179.68	-6.12	185.80	210.89	10.59	200.30	172.61	20.75	151.85	183.79	183.79

Utilizando-se dos dados apresentados nessa seção, 3, para geometrias, frequências e energias, que foram calculados usando o Gaussian09(FRISCH; AL, 2016), pode-se agora calcular as taxas de reação através do código APUAMA (EUCLIDES; BARRETO, 2017), aplicando as correções de tunelamento de Wigner, Eckart e pequena curvatura. Nas seções seguintes serão apresentados esses resultados separadamente para cada átomo reagente, considerando apenas as correções de tunelamento de pequena curvatura.

3.1 Reações $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{Produtos}$

A reação entre metanol e o hidrogênio encontrou três canais de reação, formando $\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{O}$ (reação R1:H), $\text{CH}_4 + \text{OH}$ (reação R2:H), e $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$ (reação R3:H).



A primeira reação, (R1:H) ocorre pela abstração do átomo de hidrogênio do grupo hidroxila, quebra da ligação OH, para a formação do H_2 , formação da ligação HH. Na figura A.1(a), onde é apresentado o IRC dessa reação, a ligação HH diminui, chegando ao valor de 0.746\AA , muito próxima do valor de referência para o H_2 , que é de 0.741\AA , enquanto que a ligação OH aumenta, partindo do valor de 0.963\AA , comparável com a distancia de ligação da hidroxila, que é de 0.970\AA , já o angulo de diedro que participa da reação $\widehat{H_R H_{OH} OC}$, varia em 1.06° , ao longo do caminho da reação.

A segunda reação, (R2:H) ocorre pela inclusão do hidrogênio no grupo metila, CH_3 , para a formação do metano, CH_4 , e a quebra da ligação CO, liberando a hidroxila. Na figura A.1(b) é possível observar o aumento da ligação CO, partindo de 1.422\AA , equivalente a ligação CO, 1.427\AA , no metanol, mostrando que essa ligação vai quebrar, ao passo que a ligação CH diminui, chegando a 1.091\AA , comparando com a distância de ligação CH do metanol, que é de 1.087\AA . Os ângulos \widehat{HOC} e $\widehat{H_R CH}$ variam de 107.73 para 99.16° e de 69.22 para 107.25° , respectivamente, ao passo que o ângulo de diedro $\widehat{H_R CO H_{OH}}$ tem uma variação de 0.09° .

Finalmente a terceira reação, (R3:H) ocorre pela incorporação do hidrogênio do re-

agente no grupo hidroxila, OH, para a formação da água, H₂O e a quebra do grupo metila, CH₃. A figura A.1(c) apresenta o IRC para R3:H, a ligação OH entre o hidrogênio do reagente o oxigênio do grupo OH diminui chegando a 0.964Å, comparável com a ligação OH da água, 0.958Å, ao passo que a ligação CO entre os grupos metila (CH₃) e hidroxila (OH) aumenta, partindo de 1.422Å, próximo do valor de 1.427Å do metanol. Os ângulos que participam da reação, $\widehat{COH_R}$ e $\widehat{H_R OH_{OH}}$, tem variações de 5 e 9.2° e o ângulo de diedro $\widehat{H_R OH_{OH} C}$ é praticamente constante, ao longo da coordenada de reação.

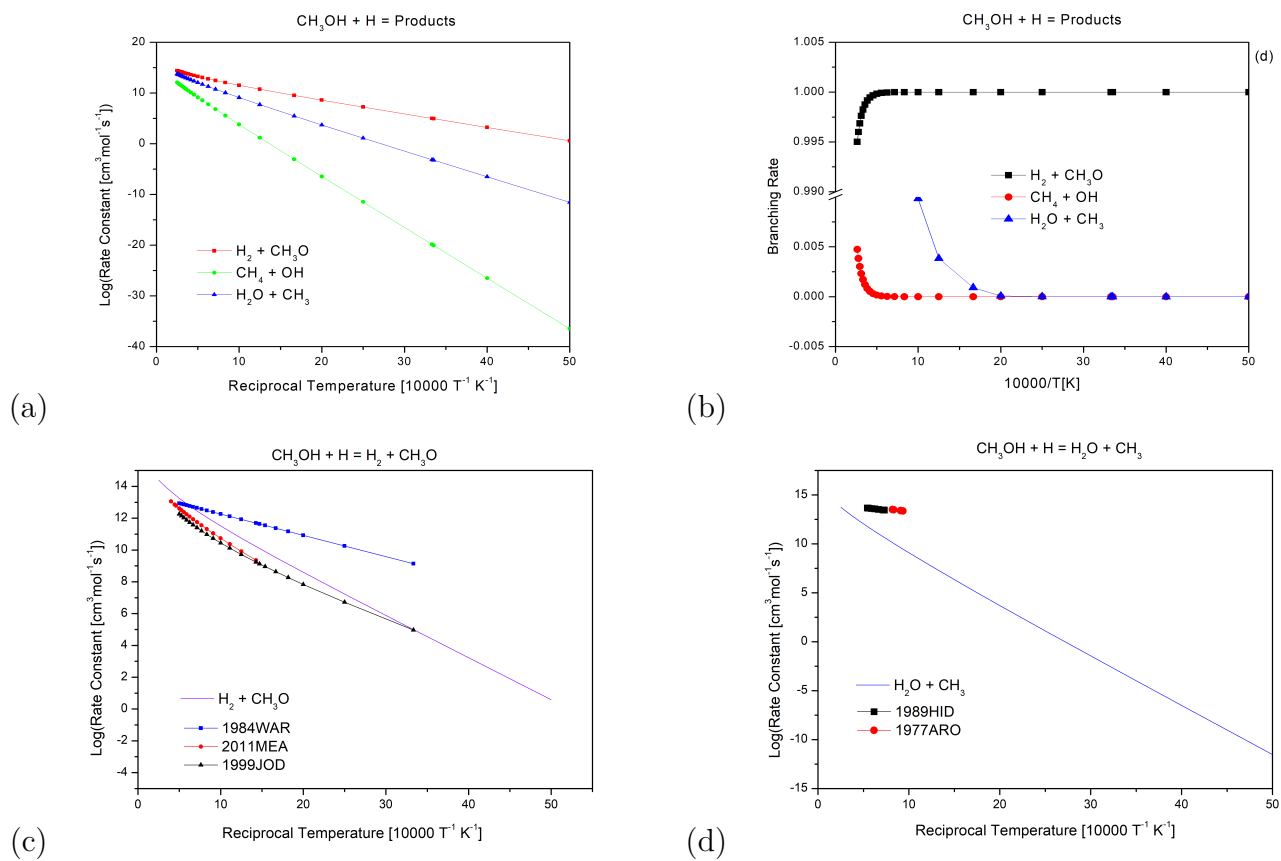
A figura 3.3 compara as taxas de reação para os três canais, considerando o tuneamento de pequena curvatura, sendo apresentado na figura 3.3(a) um comparativo entre eles e na figura 3.3(b) as taxas de ramificação. O primeiro produto (H₂ + CH₃O) mostra uma chance maior de acontecer em todas as temperaturas apresentadas, entre 99 – 100%, conforme observado na taxa de ramificação 3.3(b). Para temperaturas acima de 500 K (temperatura recíproca de 20 K⁻¹) observa-se que a taxa de ramificação do terceiro canal, (H₂O + CH₃), começa a subir, porém sendo muito inferior a do primeiro canal, 0.01%. O segundo canal apresenta taxa de ramificação inferior a 0.005% para temperaturas mais elevadas, acima de 2000 K (temperatura recíproca de 5 K⁻¹). Conforme comentado anteriormente, quanto maior a entalpia de reação menor seria a probabilidade da reação acontecer, e isso é comprovado com a figura 3.3(b) onde vemos que as reações (R1:H) tem uma taxa de ramificação maior que a reação (R2:H) que a reação (R3:H) que tem entalpias de reação, em módulo, de 4.00, 54.24 e 112.21 kJ mol⁻¹, respectivamente, tabela 3.3(CCCBDB, 2022).

As figuras 3.3(c) e 3.3(d) comparam as taxas calculadas com os dados de referência. A reação (R1:H), H₂ + CH₃O, tem uma boa concordância com a referência, exceto quando comparada com a referência de Warnatz (WARNATZ, 1984). A terceira reação R3:H, H₂O + CH₃, apresenta uma grande discrepância nos dados quando comparadas com a referência, na região de baixa temperatura, por volta de 1100K há uma divergência de 7 ordens de grandeza, enquanto na região de alta temperatura, 1800K, são 4 ordens. Já para a reação R2:H, em nosso conhecimento não existem dados de referência.

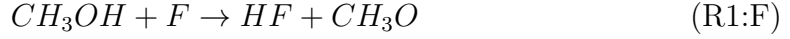
3.2 CH₃OH + F → Produtos

Em uma interação do metanol com átomo do Flúor, encontraram-se HF + CH₃O (R1:F), CH₃F + OH (R2:F) e HOF + CH₃ (R3:F) como as três vias de reação.

Figura 3.3 - (a) Taxas de reação para a reação com Hidrogênio, (b) Taxas de ramificação para reação com Hidrogênio, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (HIDAKA Y.AND OKI; KAWANO, 1989), (ARONOWITZ et al., 1977), (d) Taxas relacionadas com os dados de referência (WARNATZ, 1984), (MEANA-PANEDA et al., 2011), (JODKOWSKI et al., 1999)



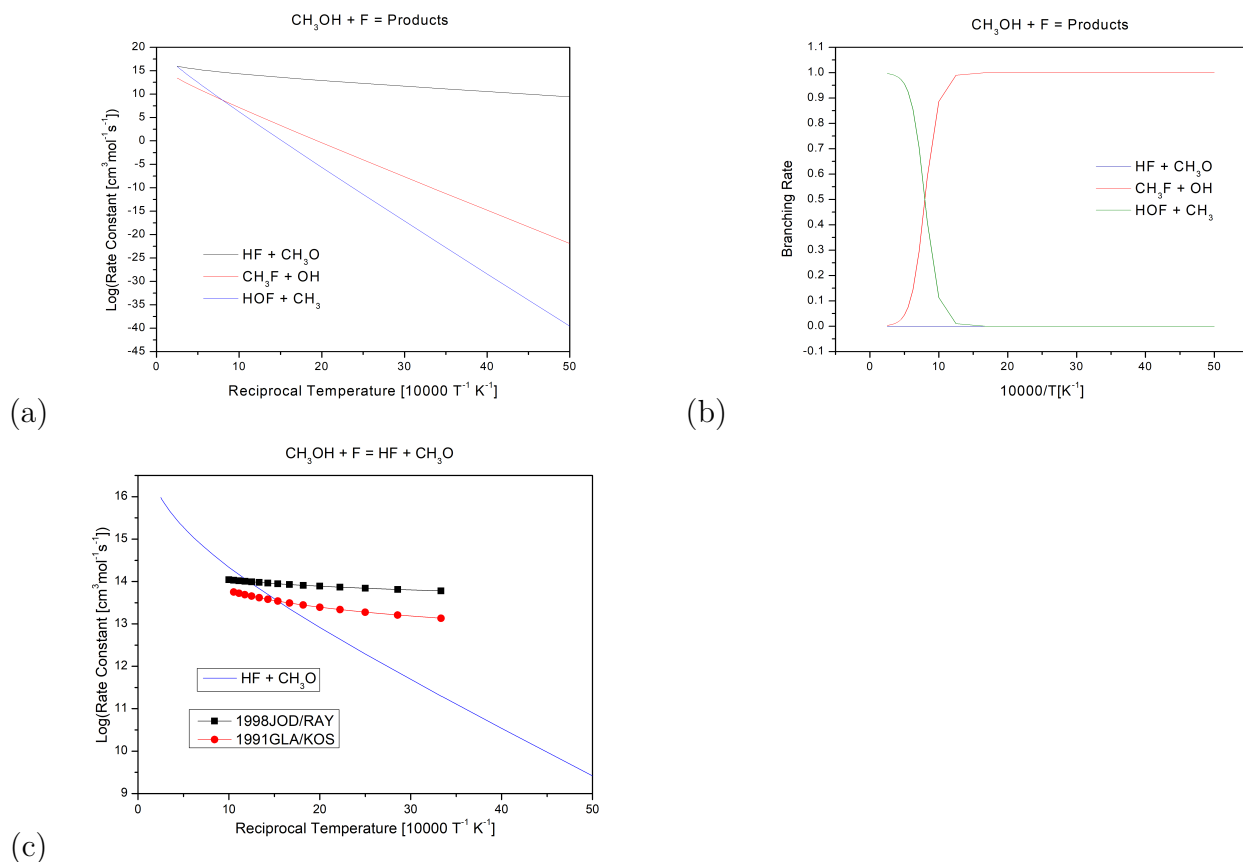
Fonte: Produção do autor.



Da mesma maneira como a reação com hidrogênio, são 3 canais de reação para o Flúor, a primeira via (R1:F), HF + CH₃O, tem origem de uma abstração do átomo de hidrogênio encontrado no grupo hidroxila, OH, e a segunda CH₃F + OH (R2:F) forma uma ligação ao radical metila (CH₃), essas podem ser vistas na ilustração para ambas as reações 3.1(c) e 3.2(b). Finalmente, o canal de reação (R3:F), HOF + CH₃, o grupo hidroxila, OH, interage com o átomo F, ligando-se ao átomo de Oxigênio deste, o que traz o ácido hipofluoroso (HOF) e o radical metila (CH₃) como produtos. Ao nosso conhecimento, não haviam dados de referência anteriormente disponíveis para a segunda (R2:F) e terceira (R3:F) vias encontradas neste estudo. Na figura A.2, encontram-se os IRC's para este grupo de reações – em A.2(a) tem-se aproximadamente 0.6Å de aumento na ligação OH e redução de 0.8Å em HF, demonstrando a formação desta ligação, enquanto o ângulo \widehat{FHO} aumenta em aproximadamente 45° ao longo do caminho da reação. Na via (R2:F), o IRC A.2(b) mostra o aumento da distância CO em 0.6Å, enquanto a ligação CF aproxima-se na mesma proporção, e o ângulo \widehat{FCH} varia em 50°. Finalmente, na figura A.2(c) tem-se o IRC para (R3:F), onde pode-se observar o aumento da ligação CO e diminuição de OF em 0.3Å e 0.55Å respectivamente, enquanto o ângulo \widehat{HOF} aumenta em 18° aproximadamente.

Como se pode observar na Figura 3.4(b), em faixas de temperatura elevadas, entre 1000K - 4000K, a formação do canal (R3:F) (HOF + CH₃) é predominante com 90 – 100% de probabilidade. Tendo referências disponíveis apenas para (R1:F), é observado uma discordância dos dados com as referências (DATABASE, 2022) na região de baixa temperatura próxima aos 300K de 2 ordens de grandeza, enquanto para a região de alta, 1000K aproximadamente, é apenas 1 ordem de grandeza, observados em outras aplicações deste estudo (ARONOWITZ et al., 1977), (JODKOWSKI et al., 1998a). Da mesma forma, em uma reação que traz CH₂OH como um produto secundário, é notável que as taxas dos coeficientes de reação se correlacionam, mesmo que a ligação do hidrogênio no grupo hidroxila, OH, possa exigir maior energia para se desfazer, em uma perspectiva termodinâmica. Haja vista disso, seria de se esperar que um canal produzindo CH₂OH tivesse

Figura 3.4 - (a) Taxas de reação para a reação com Flúor, (b) Taxas de ramificação para reação com Fluor, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (GLAU-SER; KOSZYKOWSKI, 1991), (JODKOWSKI et al., 1998a)



Fonte: Produção do autor.

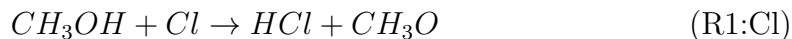
maior probabilidade de ocorrer que o CH_3O , como secundário, devido à abundância de átomos de H disponíveis no radical metil, mas não é o caso (ASSAF et al., 2017).

Enquanto isso, o canal (R1:F) representa 0 – 1% nas taxas de ramificação em toda a faixa de temperatura, sendo insignificante neste grupo. Por fim, nosso segundo caminho para este grupo (R2:F) começa a aparecer em uma faixa de temperatura menor, 500K - 1000K, de acordo com o que é visto na figura 3.4(b).

3.3 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl} \rightarrow \text{Produtos}$

Com átomos de Cloro os resultados não foram diferentes, gerando novamente os canais de reação $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}$ (R1:Cl), $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}$ (R2:Cl), e $\text{HOCl} + \text{CH}_3$ (R3:Cl), apresentados nas Figuras 3.1(d) e 3.2(c) onde os produtos e as TSs são

ilustradas

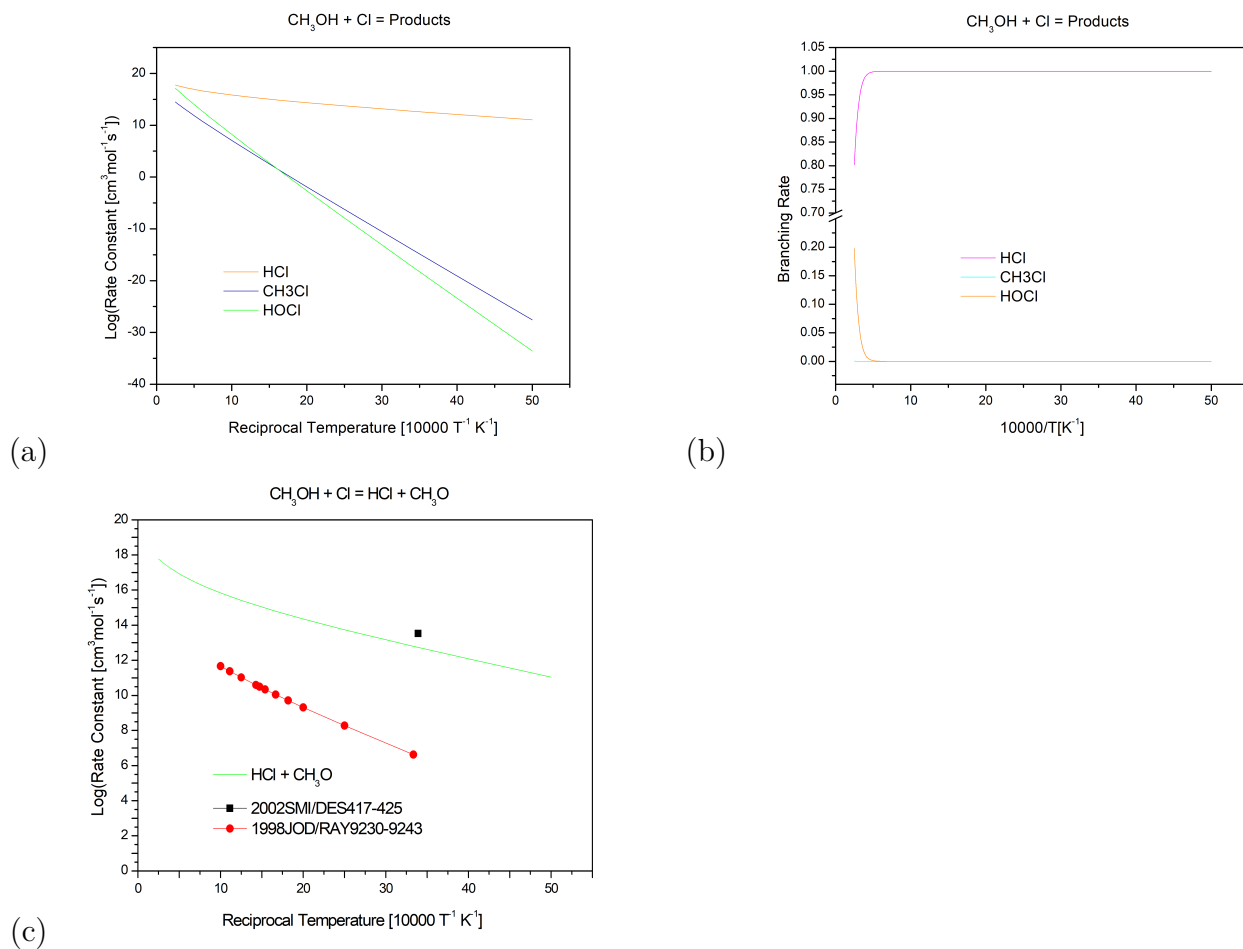


No gráfico 3.5(b) observa-se pela taxa de ramificação que a primeira via (R1:Cl) é mais provável de ocorrer em faixas de temperatura mais altas, com (99 – 100%), enquanto a terceira via (R3:Cl), com a formação do ácido hipocloroso (HOCl), também em temperaturas elevadas tem 0 – 20% de probabilidade. Segundo canal deste grupo, (R2:Cl), ligando o radical metil ao Cl não tem chance significativa de acontecer nessas condições, com a taxa de ramificação aproximando-se de 0% para toda a faixa.

A figura A.3 apresenta o IRC destas reações. O caminho (R1:Cl) ocorre pelo aumento da ligação OH e redução da distância entre HCl em aproximadamente 0.7\AA e 0.9\AA , respectivamente, enquanto o ângulo COH mostra variação total de 4° ao longo da reação, mas reduz em apenas 0.5° no produto final, vistos na figura A.3(a). Em A.3(b) para a reação (R2:Cl), observa-se aumento de 1.4\AA em CO , e de 0.65\AA em ClH , enquanto a ligação ClC se aproxima em 1.8\AA . Por fim, a reação (R3:Cl) com seu IRC na figura A.3(c), tem-se 1.4\AA de aumento na ligação CO e redução de 0.6\AA da distância OCl , enquanto os ângulos \widehat{HOCl} e \widehat{HOC} variam em 20° e 30° respectivamente.

No geral, ao que sabe-se, outras literaturas não mostram dados sobre a segunda e terceira vias, no entanto para a formação de ácido clorídrico (HCl) há um bom contingente de conteúdo, porém com principal produtos sendo o $HCl + CH_2OH$. Apesar disso, nossos resultados mostram boa aproximação com o que é visto na referência (SMITH et al., 2002) mais recente desta reação em específico 3.5(c), porém dentro de uma variação de temperatura (200-4000K) muito mais ampla de análise. Já para (JODKOWSKI et al., 1998a) observa-se uma divergência bem maior em toda a faixa, aproximando de 5 ordens de grandeza para temperaturas altas e 7 ordens para baixas temperaturas.

Figura 3.5 - (a) Taxas de reação para a reação com Cloro, (b) Taxas de ramificação para reação com Cloro, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (JODKOWSKI et al., 1998a), (SMITH et al., 2002)

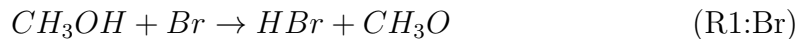


Fonte: Produção do autor.

Semelhante ao que foi apresentado nas interações dos átomos de Flúor, esta reação pode trazer CH_3O e CH_2OH como produtos secundários, sendo este último dominante sobre o primeiro devido á presença dos três átomos de hidrogênio no grupo metila. No entanto, sob os princípios termodinâmicos, os experimentos mostram que a competição entre essas possibilidades é insignificante (DóBé et al., 1994), (MEIER et al., 1984), (DURANT, 1991b), (ASSAF et al., 2017).

3.4 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br} \rightarrow \text{Produtos}$

Para o átomo de Bromo, as reações tiveram como produtos os três caminhos $\text{HBr} + \text{CH}_3\text{O}$ (R1:Br), $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}$ (R2:Br), e $\text{HOBr} + \text{CH}_3$ (R3:Br) observados na figura 3.1, bem como as TSs em 3.2. As três vias encontradas são as seguintes:

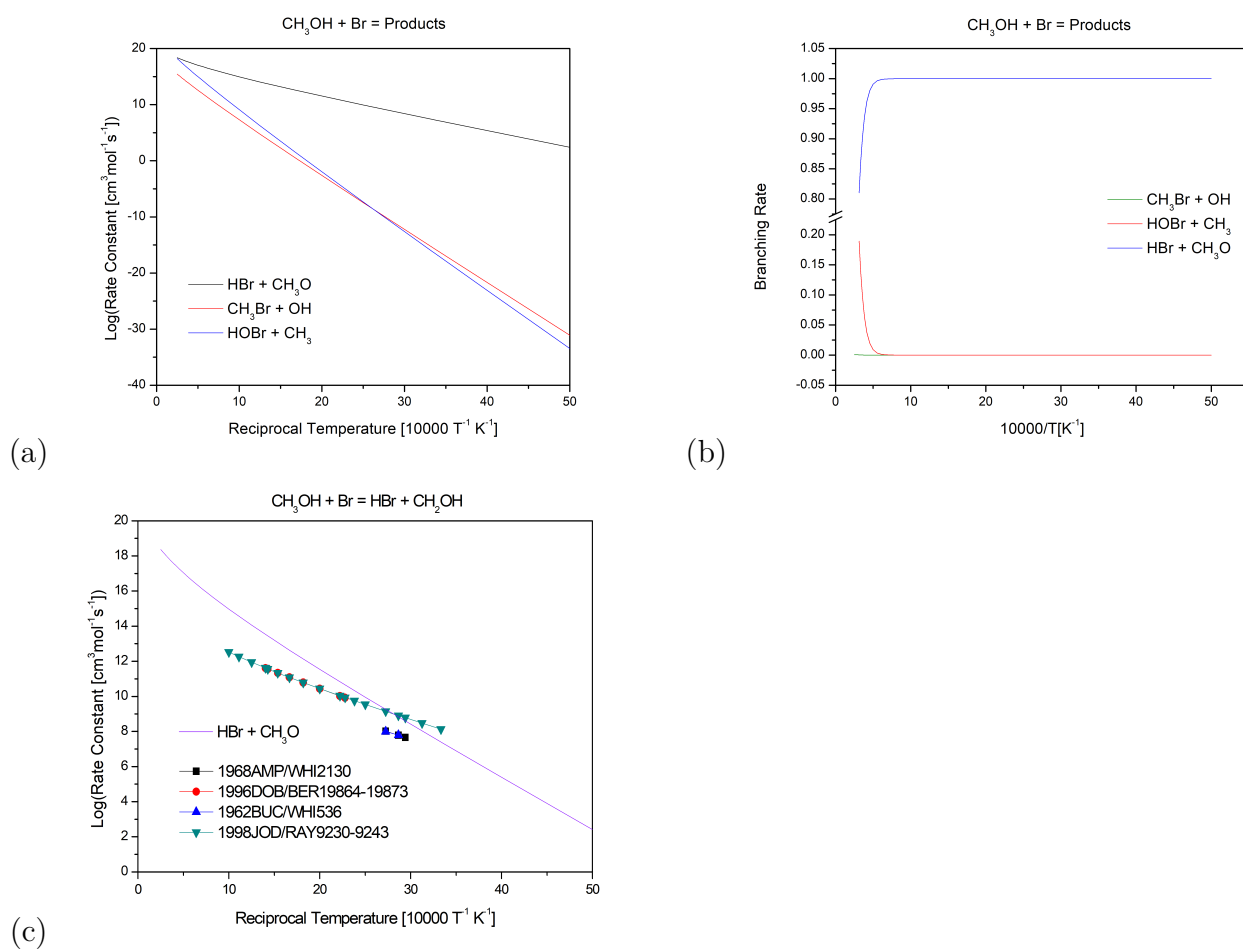


O metanol é uma molécula polar e traz o mesmo grau de complexidade quando reagida ao Bromo. No gráfico 3.6(b) é notável pela taxa de ramificação, que a reação (R1:Br) tem a maior probabilidade de ocorrer, em torno de 99 – 100%, em temperaturas elevadas (4000K). Ainda na mesma faixa de temperatura, o terceiro canal (R3:Br) pode ocorrer, embora ainda mantenha uma taxa de ramificação significativamente menor, em 0 – 20%. Por fim, como previsto o canal (R2:Br) é insignificante em condições normais, uma vez que possui uma taxa de ramificação próxima de zero.

A primeira via (R1:Br) retira o H do grupo metil, CH₃, enquanto a segunda (R2:Br) liga-se à esse radical. Nosso terceiro canal de reação, (R3:Br), produzindo ácido hipobromoso (HOBr), tem origem do átomo de Bromo reagindo com o grupo hidroxila, ao se ligar com a molécula do oxigênio. Na figura A.4(a) em que apresenta-se IRC da reação (R1:Br), é visto que a distância BrH reduz em 1.4Å e OH aumenta 0.8Å a longo do caminho da reação, enquanto o ângulo \widehat{HOBr} diminui em 2°. Em A.4(b), para a reação (R2:Br), é visto que a distância BrC diminui em 0.5Å e CO aumenta em aproximadamente 0.9Å, enquanto o ângulo \widehat{BrCH} sofre variação de 50° e \widehat{OCH} diminui 25°. Finalmente, para (R3:Br) na figura A.4(c), vê-se que a ligação CO aumenta em aproximadamente 1.3Å e OBr reduz 0.4Å, enquanto que o ângulo da ligação \widehat{OCH} diminui em aproximadamente 10° e \widehat{HOBr} aumenta na mesma proporção.

Nesta reação, apenas referências para (R1:Br) são encontradas, porém contendo o produto secundário CH_2OH , ao invés do CH_3O . Ainda sim a comparação é válida, mostrando uma aproximação boa em baixas temperaturas, próximas de 300K, com a referência (SMITH et al., 2002), enquanto para (JODKOWSKI J.T.AND RAYEZ, 1998) há uma divergência de aproximadamente 4 ordens de grandeza para 300K e 3 ordens para 1000K.

Figura 3.6 - (a) Taxas de reação para a reação com Bromo, (b) Taxas de ramificação para reação com Bromo, (c) Taxas relacionadas com os dados de referência (J.C.; E., 1968), (S. et al., 1996), (BUCKLEY; WHITTLE, 1962), (JODKOWSKI J.T.AND RAYEZ, 1998)



Fonte: Produção do autor.

3.5 Postulado de Hammond

A partir do postulado de Hammond (HAMMOND, 1953) é possível ter uma previsibilidade sobre a geometria da estrutura de Transição em cada reação, ou seja, identificar se haverá maior proximidade com os reagentes ou produtos. A tabela 3.4 apresenta os parâmetros calculados segundo a seção 2.2.

Tabela 3.4 - Parâmetro χ para cada reação estudada

Reação	χ_V	χ_{geom}	$\chi_{Pauling}$
TS ₁ -H ₂ -CH ₃ O	0.4958	0.5323	0.4649
TS ₂ -CH ₄ -OH	0.4178	0.4640	0.2697
TS ₃ -H ₂ O-CH ₃	0.3331	0.4170	0.2378
TS ₄ -HF-CH ₃ O	0.1374	0.2557	0.5160
TS ₅ -CH ₃ F-OH	0.4122	0.4743	0.5228
TS ₆ -HOF-CH ₃	0.9321	0.8358	0.5148
TS ₇ -HCl-CH ₃ O	0.6798	0.6923	0.5655
TS ₈ -CH ₃ Cl-OH	0.5720	0.6119	0.5855
TS ₉ -HOCl-CH ₃	0.9255	0.8626	0.5479
TS ₁₀ -HBr-CH ₃ O	0.9730	0.8100	0.5734
TS ₁₁ -CH ₃ Br-OH	0.6560	0.6820	0.6101
TS ₁₂ -HOBr-CH ₃	0.9522	0.8464	0.5777

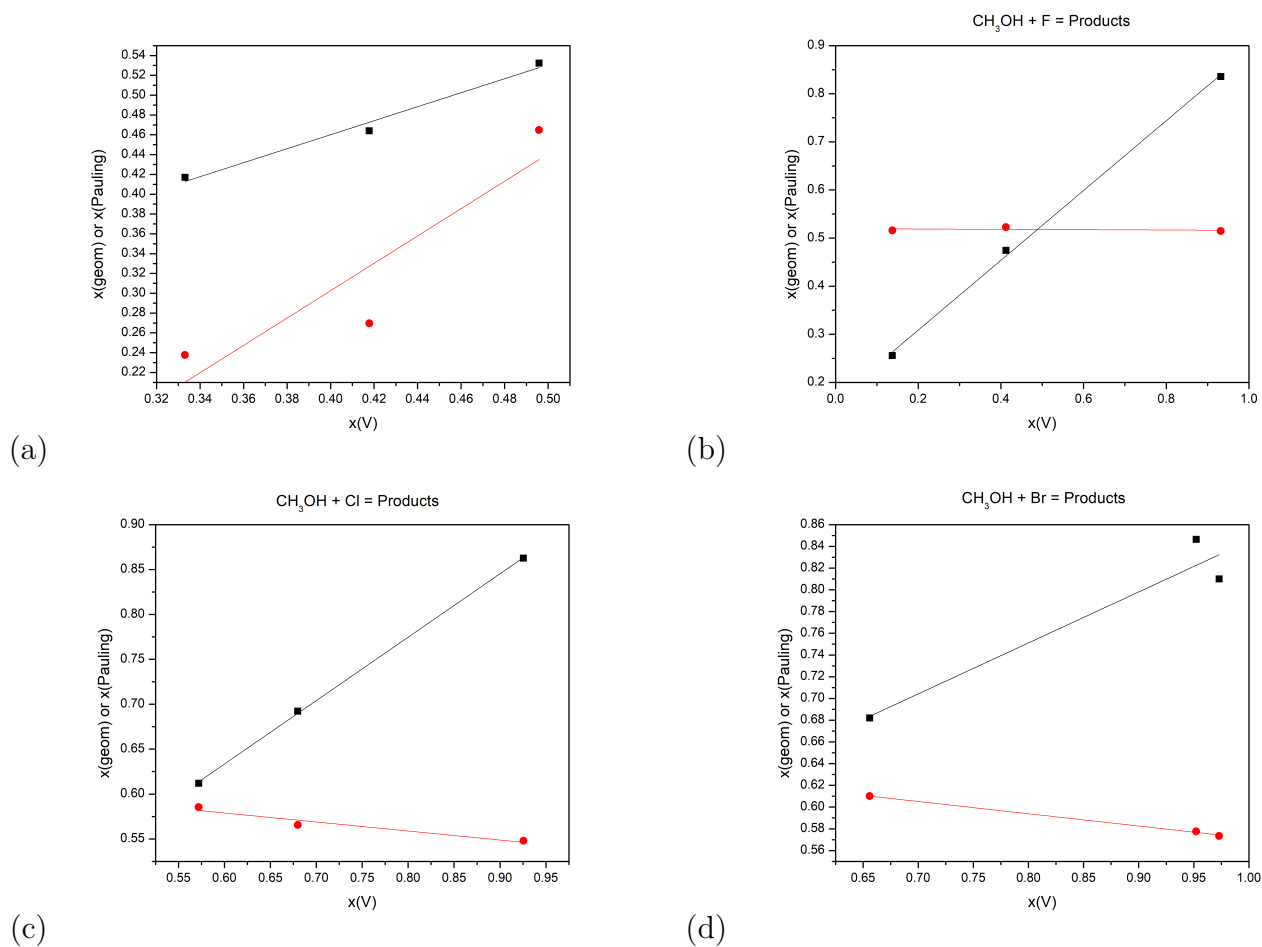
De forma sucinta, quando a condição for tal que, os parâmetros χ_V , χ_{geom} e $\chi_{Pauling}$ forem menores do que 0.5, infere-se que a geometria da Estrutura de Transição encontrada assemelha-se com os reagentes, caso contrário, a geometria terá maiores semelhanças com os produtos. Estes parâmetros situam-se em um intervalo de 0 a 1.

Para o grupo de reações com o hidrogênio, contando com os caminhos (R1:H) (R2:H), (R3:H), observando a tabela 3.4, nota-se para as três vias que os respectivos parâmetros estão abaixo de 0.5, com exceção do x(b) na TS1. Logo, para esse grupo de reações, todas as possibilidades apresentam semelhança estrutural com os seus reagentes.

Com a molécula de Flúor não é diferente, caminhos (R1:F), (R2:F), (R3:F), na tabela 3.4 nota-se os valores menores do que 0.5 para todos os parâmetros, ou seja, as ligações que irão se quebrar possuem tamanhos mais próximos aos dos reagentes.

Com o grupo de reações envolvendo o Cloro, (R1:Cl), (R2:Cl), (R3:Cl), os resultados destoam dos anteriores, tendo todos os parâmetros para as Estruturas de Transição

Figura 3.7 - Parâmetro de Hammond para reação com: (a) hidrogênio, (b) flúor, (c) cloro e (d) bromo



Fonte: Produção do autor.

com valores acima de 0.5, ilustrando que haverá uma semelhança maior das ligações que irão se quebrar com os produtos.

Por fim, semelhante ao grupo anterior, para (R1:Br), (R2:Br), (R3:Br), as reações com o Bromo apresentam resultados dos parâmetros acima do valor de 0.5 para todas as estruturas de transição. Sendo que, para a TS10 e TS12 (HBr + CH₃O e HOBr + CH₃) os valores dos parâmetros se aproximam de 0.9.

A figura 3.7 mostra que em todos os casos apresentados aqui ajustariam a uma reta com correlação maior do que 80%.

4 CONCLUSÕES

Neste estudo, pela aplicação da Teoria das Estruturas de Transição e cálculos de taxa de reação com auxílio do código APUAMA, foram alcançados 12 produtos no total através da reação da molécula do metanol com átomos de Halogênio e Hidrogênio.

Tendo isso posto, levando em consideração a análise teórica, os objetivos traçados foram atingidos, uma vez que os dados resultantes obtiveram boa concordância com as referências para reações já existentes. As discrepâncias com as referências podem ser resultantes de metodologias mais antigas, experimentais e teóricas, tendo em vista que o presente estudo faz uso de bases com otimização superior dos cálculos. Tal fator corrobora com a metodologia adotada no estudo, provando que, para os caminhos de reação sem referências, tenham seus resultados sustentados pelo método. Ademais, com os parâmetros de Hammond calculados e analisados pôde-se inferir, de forma individual para cada grupo de reação, as semelhanças estruturais das ligações dos estados de transição.

Como sugestão para futuro trabalho, teríamos o cálculo das energias com outro método/base para obter todas as barreiras positivas e diminuir os erros das entalpias de formação, quando comparadas com as referências. Outra possibilidade seria a aplicação de outras metodologias para o cálculo do coeficiente de tunelamento, como por exemplo o tunelamento D, desenvolvido por Aquilanti e Mundim (H.C.SILVA et al., 2013).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARONOWITZ, D.; NAEGELI, D.; GLASSMAN, I. Kinetics of the pyrolysis of methanol. **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. –, 1977. xv, 19, 20
- ASSAF, E.; SCHOEMAECCKER, C.; VEREECKEN, L.; FITTSCHEN, C. The reaction of fluorine atoms with methanol: Yield of $\text{CH}_3\text{O} / \text{CH}_2\text{OH}$ and rate constant of the reactions $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 2–25, 2017. 2, 21, 23
- BARTLETT, R. J.; III, G. D. P. Many-body perturbation-theory, coupled-pair many-electron theory, and importance of quadruple excitations for correlation problem. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 14, p. 561–81, 1978. 5
- BATES, K. H.; JACOB, D. J.; WANG, S.; HORN BROOK, R. S.; APEL, E. C.; KIM, M. J.; MILLET, D. B.; WELLS, K. C.; CHEN, X.; BREWER, J. F.; RAY, E. A.; COMMANE, R.; DISKIN, G. S.; WOF SY, S. C. The global budget of atmospheric methanol: New constraints on secondary, oceanic, and terrestrial sources. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 1–23, 2021. 1
- BECKE, A. Density functional thermochemistry. **J. Phys. Chem**, v. 96, p. 5648–5652, 1993. 5, 7
- _____. Density functional thermochemistry ii. **J. Phys. Chem**, v. 97, p. 5648–5652, 1993. 5, 7
- BEDJANIAN, Y. Temperature dependent rate constants for the reactions of chlorine atom with methanol and Br_2 . **Internal. Journal of Chemical Kinetics**, v. 102, p. 1–12, 2020. 1, 2
- BEGUM, S.; SUBRAMANIAN, R. Theoretical studies on gas-phase kinetics and mechanism of H-abstraction reaction from methanol by ClO and BrO radicals. **The Royal Society of Chemistry**, v. 102, p. 1–12, 2015. 1, 2
- BUCKLEY, E.; WHITTLE, E. Photobromination of methanol. part 3.-kinetics in the presence of added carbon dioxide. **Trans. Faraday Soc.**, v. 58, 1962. xv, 25
- CCCBDB, N. **NIST Standard Reference Database Number 101, Release 22**. 2022. Disponível em: <<http://cccbdb.nist.gov/>>. 10, 12, 13, 15, 16, 18
- DATABASE, S. R. **Chemical Kinetics Database**. 2022. Disponível em: <<https://kinetics.nist.gov/kinetics/>>. xv, 1, 7, 8, 20

- DICKSON IM MILLS, B. C. J. A. Vibrational intensities viii. ch_3 and cd_3 chloride, bromide, and iodide. **J. Phys. Chem.**, v. 445, p. –, 1957. 12
- DURANT, J. J. L. Anomalous methoxy radical yields in the fluorine + methanol reaction. 1. experiment. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 10701–10704, 1991. 1
- DURANT, J. L. Anomalous methoxy radical yields in the fluorine + methanol reaction. 1. experiment. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 10701–10704, 1991. 23
- DóBé, S.; BÉRCES T. AND TEMPS, F.; WAGNER, H. G.; ZIEMER, H. Formation of methoxy and hydroxymethyl free radicals in selected elementary reactions. **Symposium (International) on Combustion**, v. 25, p. 775–781, 1994. 23
- DóBé, S.; TURÁNYI, T. B. T.; TEMPS, F. M. J. G. F.; WAGNER, H. G. Direct kinetic studies of the reactions $\text{br} + \text{ch}_3\text{oh}$ and $\text{ch}_2\text{oh} + \text{hbr}$: The heat of formation of ch_2oh . **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 19864–19873, 1996. 1
- EUCLIDES, H.; BARRETO, P. P. Apuama. **J Mol Model**, v. 23, p. –, 2017. 6, 17
- EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 875, 1935. 3
- EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **J. Phys. Chem**, v. 3, p. 107–115, 1935. 3
- FRISCH, M. J.; AL et. **Gaussian 09, Revision A.02-SMP**. 2016. Disponível em: <<https://gaussian.com/citation/>>. 2, 5, 17
- FUKUI, K. The path of chemical-reactions – the irc approach. **Acc. Chem. Res.**, v. 14, p. 363–68, 1981. 6
- GLAUSER, W.; KOSZYKOWSKI, M. Anomalous methoxy radical yields in the fluorine + methanol reaction. 2. theory. **J. Chem. Phys.**, v. 95, p. 10705–10713, 1991. xv, 21
- GOLDEN, D. M. In fossil fuel combustion: A source book. **Bartok W., Sarofim A. F.; Eds.; John Wiley and Sons: New York**, p. 49, 1991. 6
- GORDON, S.; MCBRIDE, B. J. Computer program for calculating of complex chem. equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and chapman– jouguet detonations;. **NASA: Cleveland, EUA**, 1976. 6

- HALONEN, L.; HA, T. Equilibrium structure and anharmonic force field of hypofluorous acid, *hof*. **J. Phys. Chem**, v. 89, p. 4885–4888, 1988. 13
- HAMMOND, G. S. **A correlation of reaction rates**. Iowa State College, Iowa, EUA: [s.n.], 1953. 26
- H.C.SILVA, V.; AQUILANTIC, V.; OLIVEIRA, H. C. de; C.MUNDIMA, K. Uniform description of non-arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution. **Chemical Physical Letters**, v. 590, p. 201–207, 2013. 29
- HIDAKA Y.AND OKI, T.; KAWANO, H. Thermal decomposition of methanol in shock waves. **J. Chem. Phys.**, v. 93, p. 7134 – 7139, 1989. xv, 19
- HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Theory and applications of computational chemistry: The first 40 years. **Elsevier, Amsterdam**, -, p. 195–249, 2005. 6
- HUBER, K.; HERZBERG, G. Molecular spectra and molecular structure. iv. constants of diatomic molecules. **Van Nostrand Reinhold Co.**, -, p. -, 1979. 12
- IRIKURA, K. Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules. **J. Phys. Chem**, v. 389, p. -, 2007. 12
- JACOB, D. J.; FIELD, B. D.; LI, Q.; BLAKE, D. R.; GOUW, J. de; WARNEKE, C.; HANSEL, A.; WISTHALER, A.; SINGH, H. B.; ; GUENTHER, A. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 1–17, 2005. 1
- JACOX, M. Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules. **J. Phys. Chem**, -, p. -, 1994. 13
- J.C., A.; E., W. Bromination of fluoroalkanes. part 4.-kinetics of thermal bromination of fluoroform and pentafluorethane. **Trans. Faraday Soc.**, v. 64, p. -, 1968. xv, 25
- JODKOWSKI, J.; RAYEZ, M.-T.; RAYEZ, J.-C. Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 3. reaction of methanol with hydrogen atom, methyl, and hydroxyl radicals. **J. Chem. Phys. A**, v. 103, p. 3750 – 3765, 1999. xv, 19
- JODKOWSKI, J.; RAYEZ, M.-T.; RAYEZ, J.-C.; BERGES, T.; DOBE, S. Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 1.

reaction of methanol with fluorine atoms. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, p. 9219 – 9229, 1998. [xv](#), [20](#), [21](#), [22](#), [23](#)

JODKOWSKI, J. T.; RAYEZ, M.-T.; RAYEZ, J.-C.; BERCEZ, T.; DOBE, S. Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 2. reaction of methanol with chlorine and bromine atoms. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, p. 9230–9243, 1998. [1](#)

JODKOWSKI J.T.AND RAYEZ, M.-T. R. J.-C. B. T. D. S. Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 2. reaction of methanol with chlorine and bromine atoms. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, p. 9230 – 9243, 1998. [xv](#), [24](#), [25](#)

KAISER, E. W.; WALLINGTON, T. J. Rate constant of the reaction of chlorine atoms with methanol over the temperature range 291–475 k. **Internal. Journal of Chemical Kinetics**, v. 78, p. 74–80, 2009. [2](#)

LEE W. YANG, R. P. C. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **J. Phys. Chem**, v. 37, p. 785–789, 1998. [5](#), [7](#)

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, z=11-18. **J. Chem. Phys.**, v. 72, p. –, 1980. [5](#), [7](#)

MEANA-PANEDA, R.; TRUHLAR, D.; FERNANDEZ-RAMOS, A. High-level direct-dynamics variational transition state theory calculations including multidimensional tunneling of the thermal rate constants, branching ratios, and kinetic isotope effects of the hydrogen abstraction reactions from methanol by atomic hydrogen. **J. Chem. Phys.**, v. 134, p. –, 2011. [xv](#), [19](#)

MEIER, U.; GROTHEER, H. H.; JUST, T. Temperature dependence and branching ratio of the $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ reaction. **Chem. Phys.**, v. 106, p. 97–101, 1984. [23](#)

PERSON, G. Z. W. **Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy**: -. [S.l.]: ed. Elsevier, Amsterdam, 1982. [12](#)

S., D.; BERCEZ, T.; TURANYI, T.; MARTA, F.; J., G.; TEMPS, F.; WAGNER, H. Direct kinetic studies of the reactions $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$: the heat of formation of CH_2OH . **J. Phys. Chem**, v. 100, p. 19864 – 19873, 1996. [xv](#), [25](#)

S.HAMMOND, G. A correlation of reaction rates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 2, p. 334–338, 1955. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01607a027>>. 4

SHIMANOUCI, T. Tables of molecular vibrational frequencies. consolidated volume ii. **J. Phys. Chem**, v. 993, p. –, 2009. 12, 13

SMITH, J.; DESAIN, J.; TAATJES, C. Infrared laser absorption measurements of hcl(v=1) production in reactions of cl atoms with isobutane, methanol, acetaldehyde, and toluene at 295 k. **Chem. Phys. Lett.**, v. 366, p. 417–425, 2002. xv, 22, 23, 24

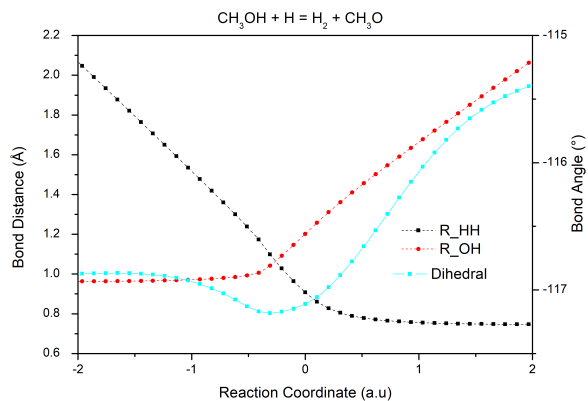
STANDARDS, N. I. of; TECHNOLOGY. **NIST Chemistry Webbook**: Nist standard reference database number 69. [S.l.]: Internet Resource, 1997. 12, 13

WARNATZ, J. **Combustion Chemistry**: Rate coefficients in the c/h/o system. [S.l.]: ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY, 1984. xv, 18, 19

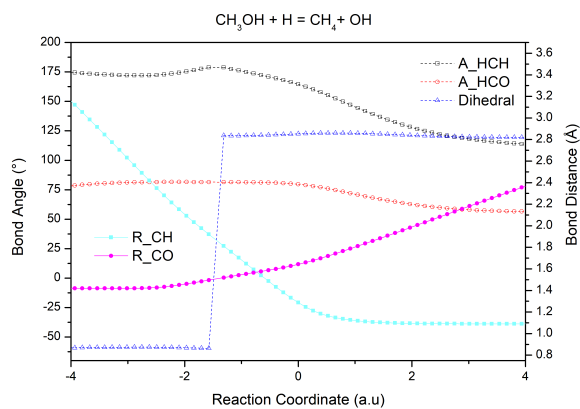
WOOD L. RADOM, G. A. P. E. C. B. M. J. F. G. P. F.; JR., J. A. M. A restricted-open-shell complete-basis-set model chemistry,. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. –, 2006. 5

APÊNDICE – FIGURAS DE IRC

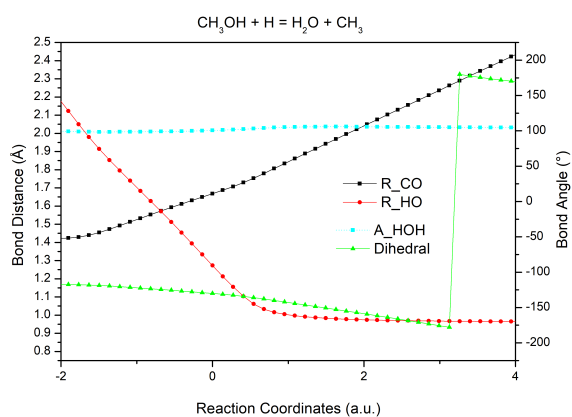
Figura A.1 - (a) IRC para a reação R1:H, (b) IRC para a reação R2:H, (c)IRC para a reação R3:H



(a)



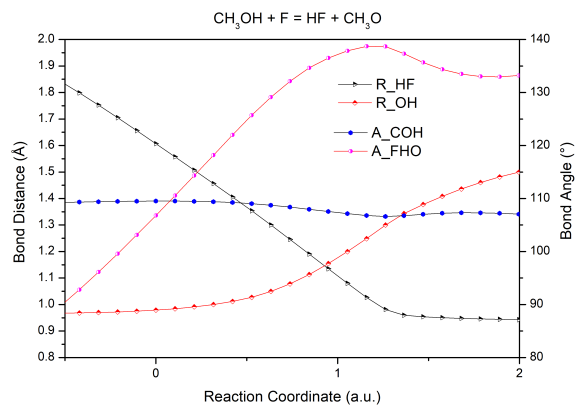
(b)



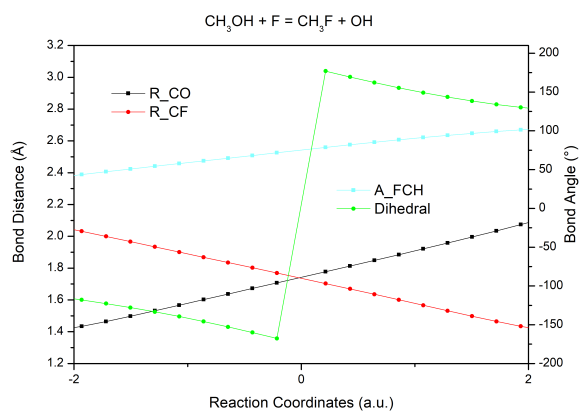
(c)

Fonte: Produção do autor.

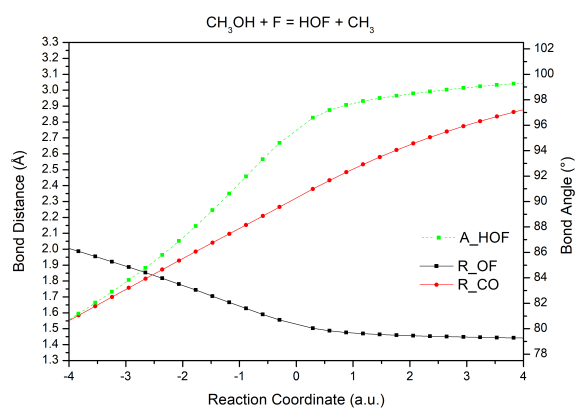
Figura A.2 - (a) IRC para a reação R1:F, (b) IRC para a reação R2:F, (c)IRC para a reação R3:F



(a)



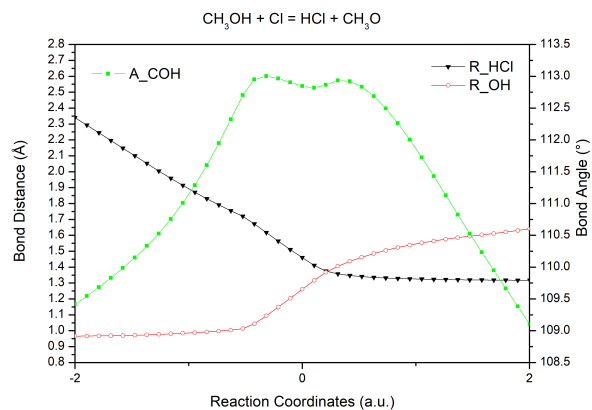
(b)



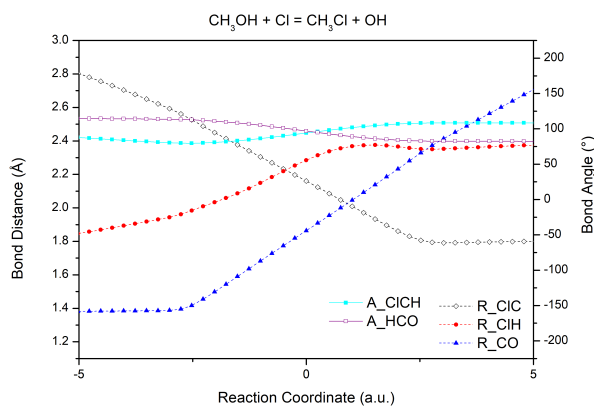
(c)

Fonte: Produção do autor.

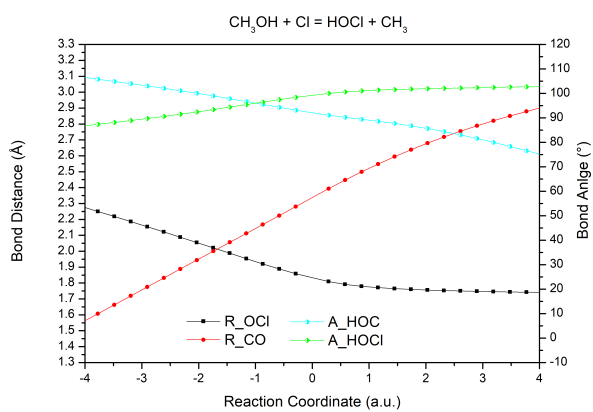
Figura A.3 - (a) IRC para a reação R1:Cl, (b) IRC para a reação R2:Cl, (c) IRC para a reação R3:Cl



(a)



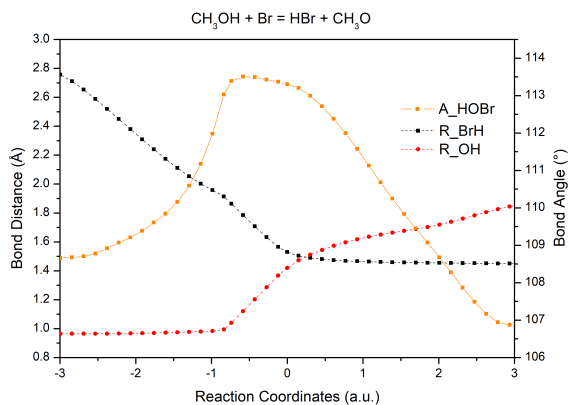
(b)



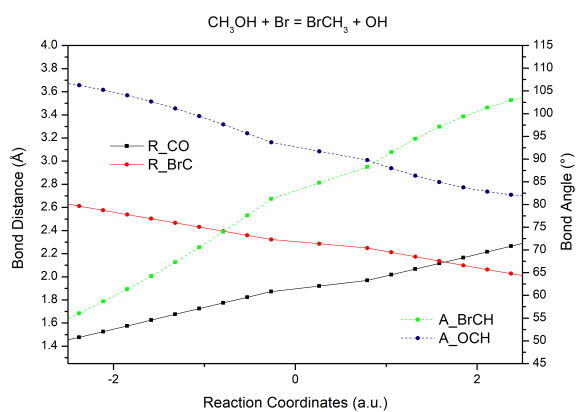
(c)

Fonte: Produção do autor.

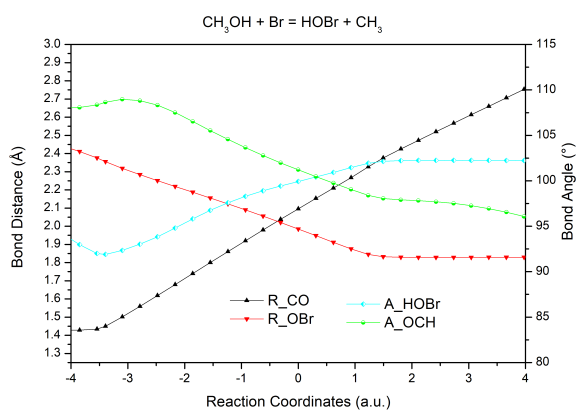
Figura A.4 - (a) IRC para a reação R1:Br, (b) IRC para a reação R2:Br, (c) IRC para a reação R3:Br



(a)



(b)



(c)

Fonte: Produção do autor.