

## Efeitos Cooperativos Como Abordagem Alternativa ao Tunelamento Quântico no Entendimento do Rearranjo de Hidroximetileno a Temperaturas Ultrabaixas

Sara F. de A. Morais<sup>a\*</sup> (PG), Kleber C. Mundim<sup>a</sup> (PQ), Davi A. C. Ferreira<sup>a</sup> (PQ)

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF.

\*sfam777@gmail.com

Keywords: Efeitos Cooperativos, Rearranjo em Temperaturas Ultrabaixas, CBS-4M, NBO, QTAIM.

### INTRODUÇÃO

Carbenos clássicos como o hidroximetileno (HM) apresentam alta reatividade e curtíssimo tempo de meia vida; por isso são espécies difíceis de se isolar. Schreiner e colaboradores<sup>1</sup> conseguiram isolar o hidroximetileno em matrizes de argônio a 11K. Eles observaram que, após a geração do HM, havia a formação de formaldeído e traços de CO e H<sub>2</sub> através de um rearranjo unimolecular de alta energia de ativação ( $E_a$ ) atribuindo à este o fenômeno de tunelamento quântico. Neste trabalho aplicaremos o mesmo modelo de mecanismo alternativo para o rearranjo do HM, através de efeitos cooperativos e mudanças de molecularidade, que proporcionam uma drástica redução da  $E_a$  descrita por Ferreira e colaboradores<sup>2</sup>.

### MÉTODOS

Todos os cálculos foram realizados com o método CBS-4M no pacote Gaussian09 considerando o HM como simpleto e neutro. E para tratamentos dos dados de QTAIM foi utilizado o programa AIMAll.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisando a coordenada de reação do rearranjo unimolecular (Figura 1) observamos que a formação de formaldeído é cineticamente favorecida em relação a CO + H<sub>2</sub>, com uma  $E_a$  de +29.06 kcal.mol<sup>-1</sup>, energia indisponível a 11K. Aplicando o mecanismo bimolecular proposto por Ferreira e colaboradores<sup>2</sup> verificamos que o rearranjo acontece com uma  $E_a$  de -8.06 kcal.mol<sup>-1</sup> (Figura 2), essa  $E_a$  negativa indica que o processo é extremamente favorável e deve apresentar um complexo de van der Waals, que o antecede, com mais baixa energia, levando a uma  $E_a$  positiva menor que 1.0 kcal.mol<sup>-1</sup>, inferior que a  $E_a$  de tunelamento que é 2.91 kcal.mol<sup>-1</sup>. A análise NBO mostrou uma energia de deslocalização  $n_C \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  de 47.80 kcal.mol<sup>-1</sup> para o rearranjo bimolecular. Análises QTAIM indicam a existência de caminhos

de ligação de hidrogênio que proporcionam a evolução por dupla e concertada transferência protônica. Ao contrário, nenhum caminho de ligação foi verificado na evolução unimolecular.

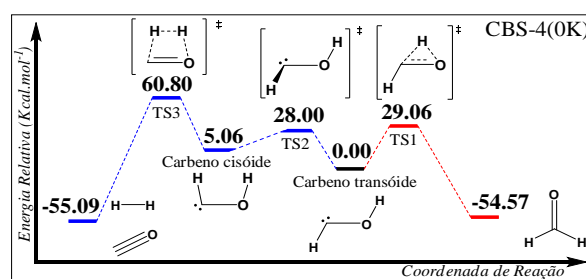


Figura 1. Coordenada de Reação Clássica

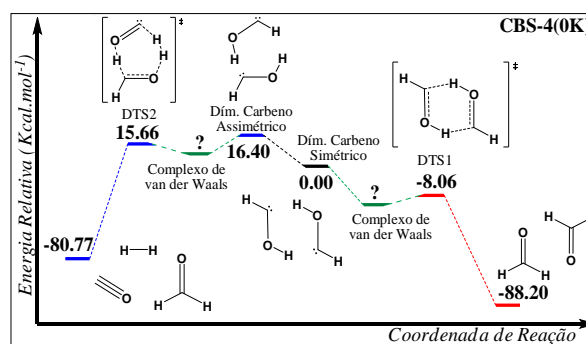


Figura 2. Coordenada de Reação do Modelo Proposto

### CONCLUSÕES

Nosso estudo apontou que a formação de dímeros diminui drasticamente a  $E_a$  do processo, de modo que, em baixas temperaturas, o rearranjo é conduzido e favorecido pela entropia vibracional do sistema. Assim, a abordagem por efeitos cooperativos se mostrou mais pertinente para esse tipo de fenômeno que o tunelamento quântico.

### AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq e IQ/UnB.

<sup>1</sup> P. R. Schreiner et. al., Nature Letters, 453, 906-909, (2008).

<sup>2</sup> S. F. de A. Morais, K. C. Mundim, D. A. C. Ferreira, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 7443-7448, (2015).