

# ESTUDO TEÓRICO ENTRE $\text{MeNO}_3$ E $\text{OH}^-$ : O EFEITO DA CORRELAÇÃO ESTÁTICA.

Nelson H. Morgon<sup>1</sup>(PQ)\*. [morgon@iqm.unicamp.br](mailto:morgon@iqm.unicamp.br)

<sup>1</sup>Instituto de Química – Unicamp. Caixa Postal 6154 - Campinas, SP - CEP 13083-970.

Palavras Chave: *Reação Ion-Molécula, Correlação Estática, Multiconfiguracional*

## Introdução

Cálculos teóricos de precisão são altamente dependentes de correlação eletrônica, e na maioria dos casos, efeitos da correlação dinâmica são suficientes para descrever apropriadamente a energia eletrônica do estado fundamental. No entanto existem sistemas descritos pobremente por funções de onda mono eletrônicas, onde há necessidade da inclusão também da correção estática (ou não dinâmica) no termo da energia eletrônica.

Neste trabalho exploramos o perfil reacional entre as espécies  $\text{MeNO}_3$  e  $\text{OH}^-$  [1] avaliando-se o efeito da correlação dinâmica na formação de complexos íon-molécula, que definem o perfil da coordenada da reação citada.

## Resultados e Discussão

Foram feitos diversos estudos de estrutura eletrônica considerando-se métodos multicorrelacionados e funcionais de densidade de terceira geração com conjuntos de funções de base de Pople de diferentes qualidades. Os cálculos foram feitos utilizando-se os programas Gamess2010 e Gaussian03. Observou-se que o problema de formação incorreta de intermediários da reação entre  $\text{MeNO}_3$  e  $\text{OH}^-$  (ver Refs. [1] e [2]) está na pobre descrição dos métodos MP2 (e/ou B3LYP) para encontrar a geometria correta destes intermediários. Por serem cálculos baseados em funções de onda monoelétrica de Hartree-Fock, os cálculos MP2 incluem parte da correlação eletrônica, a correlação dinâmica. Já os métodos multiconfiguracionais, como MCSCF, que utilizam-se de funções com mais de 1-elétron, contabilizam os efeitos da correlação não-dinâmica (ou estática), relevantes neste tipo de sistema. Isto também pode ser analisado com base nos funcionais de densidade. Cálculos com B3LYP são mais limitados do que os novos funcionais, os meta-funcionais, como M06-2X, que apresentam caráter multiconfiguracional, ajustado para incluir ambos os efeitos da correlação. Na Fig. 1 encontra-se o perfil da Coordenada de Reação entre  $\text{MeONO}_2 + \text{OH}^-$  considerando-se o ataque principal da hidroxila no átomo de Carbono.

Todos os cálculos apresentaram, do ponto de vista qualitativo, o mesmo perfil energético, independentemente do método utilizado. No caso da análise quantitativa os cálculos "multi configuracionais" - M06-2X e CASSCF(8,8), têm grande similaridade.

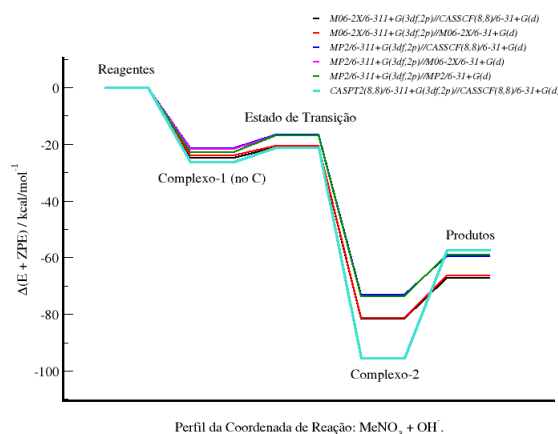


Figura 1. Perfil da Coordenada de Reação:  $\text{MeONO}_2 + \text{OH}^-$ .

## Conclusões

Sistemas cujos efeitos de correlação não dinâmica são preponderantes, podem apresentar resultados espúrios se descritos incorretamente por métodos de função monoelétrica. Neste trabalho discutimos a formação correta de intermediários da reação entre  $\text{MeNO}_3$  e  $\text{OH}^-$  utilizando-se métodos que introduzem efeitos de multireferência.

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer as facilidades computacionais do IQ/UNICAMP e ao apoio financeiro do CNPq e da FAPESP.

<sup>1</sup> Corra, T. C.; Riveros, J. M. "Gas-Phase Nucleophilic and Elimination Reactions in Simple alkyl Nitrates." *The Journal of Physical Chemistry. A*, **2010**, *114*, 11910-11919.

<sup>2</sup> Corra, T. C.; Riveros, J. M. "Mecanismo de reações nucleofílicas de nitratos de alquila". **2010**. Livro de Resumos da 33ª RASBQ.