

ESTRUTURA ELETRÔNICA E REATIVIDADE QUÍMICA DE ISÔMEROS DO DIMETIL-HEXANO: UMA INVESTIGAÇÃO POR DFT

ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL REACTIVITY OF DIMETHYLHEXANE ISOMERS: A DFT INVESTIGATION

Autor 1¹ DANIEL SAMPAIO DE OLIVEIRA,

daniel.sampaio@ufvjm.edu.br.

Autor 2 FERNANDA GUERRA LIMA MEDEIROS BORSAGLI,

fernanda.borsagli@ufvjm.edu.br.

Autor 3 LIZANDRA ALMEIDA ARAÚJO,

lizandra.almeida@ufvjm.edu.br.

Autor 4 BÁRBARA GONÇALVES ROCHA,

barbara.roca@ufvjm.edu.br.

Autor 5 ANANIAS BORGES ALENCAR,

anancias.alencar@ufob.edu.br.

Autor 6 WELYSON TIANO DOS SANTOS RAMOS,

welyson.ramos@ufvjm.edu.br.

Resumo: A octanagem é uma medida da resistência de um combustível à detonação, estando intimamente relacionada à sua eficiência na combustão. Entre os compostos que contribuem para essa propriedade, destacam-se os isômeros do octano, como o dimetil-hexano (DMH), pertencente à classe dos alcanos. Neste trabalho, realizou-se uma investigação computacional da reatividade de seis isômeros do DMH por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base def2-TZVPP. Foram analisadas propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas, como energias dos orbitais HOMO e LUMO, espectros vibracionais no infravermelho, cargas de Mulliken, e descritores químico-quantitativos. Também foram gerados mapas de potencial eletrostático e de susceptibilidade eletrofílica, bem como diagramas de densidade de estados e de níveis de energia molecular. Os resultados permitiram comparar as diferentes conformações do DMH quanto à

estabilidade, polaridade e regiões preferenciais de ataque químico. Constatou-se que pequenas alterações estruturais influenciam significativamente a distribuição eletrônica e, consequentemente, na reatividade dos isômeros. Os achados reforçam a importância de métodos computacionais para a análise detalhada da estrutura eletrônica de combustíveis.

Palavras-chave: DFT. Reatividade. B3LYP.

Abstract: Octane rating is a measure of a fuel's resistance to detonation and is closely related to its combustion efficiency. Among the compounds that contribute to this property, octane isomers, such as dimethylhexane (DMH), which belongs to the alkane class, stand out. In this work, a computational investigation of the reactivity of six DMH isomers was carried out using Density Functional Theory (DFT), using the hybrid functional B3LYP and the def2-TZVPP basis set. Structural, electronic and spectroscopic properties were analyzed, such as HOMO and LUMO orbital energies, infrared vibrational spectra, Mulliken charges, and chemical quantitative descriptors. Electrostatic potential and electrophilic susceptibility maps were also generated, as well as density of states and molecular energy level diagrams. The results allowed the comparison of the different conformations of DMH in terms of stability, polarity and preferred regions of chemical attack. It was found that small structural changes significantly influence the electronic distribution and, consequently, the reactivity of the isomers. The findings reinforce the importance of computational methods for the detailed analysis of the electronic structure of fuels.

Keywords: DFT. Reactivity. B3LYP.

1 INTRODUÇÃO

A octanagem é uma medida da resistência da gasolina à autoignição durante compressão do motor (DEMIRBAS *et al.*, 2015). Segundo Moraes (2003, p.12) “um baixo grau de octanagem faz com que a queima precoce do combustível resulte em

danos nas peças mecânicas dos automóveis que a utilizam”. Uma estratégia para aumentar a octanagem dos combustíveis consiste na incorporação de hidrocarbonetos de cadeia ramificada à sua composição. Esses compostos, formados essencialmente por átomos de carbono e hidrogênio, apresentam características estruturais que podem conferir maior resistência à detonação durante a combustão. Nesse contexto, alcanos de cadeia linear e cicloalcanos promovem, em geral, menores índices de octanagem, enquanto hidrocarbonetos de cadeia ramificada tendem a promover valores mais elevados deste parâmetro (MOTA, 1995). Além disso, a prevalência de alcanos ramificados em diversos tipos de combustível ressalta a necessidade crítica de uma compreensão detalhada em nível molecular (PRAUCHNER *et al.*, 2023).

Entre esses compostos, o dimetil-hexano (DMH) é um importante isômero ramificado do octano, de fórmula molecular C_8H_{18} , pertencente à classe dos alcanos, caracterizados como hidrocarbonetos saturados. A estrutura química desse composto é constituída por uma cadeia principal com seis átomos de carbono e dois grupos metil (CH_3), não apresentando ligações duplas ou triplas entre os átomos de carbono (SARATHY *et al.*, 2014). Em razão da possibilidade de diferentes arranjos dos grupos metil ao longo da cadeia carbônica, o

DMH pode apresentar diferentes isômeros e conformações estruturais. Estudos *ab initio* identificaram seis principais isômeros estáveis: 2,2-DMH, 2,3-DMH, 2,4-DMH, 2,5-DMH, 3,3-DMH e 3,4-DMH. Embora apresentem a mesma fórmula molecular e composição elementar, essas estruturas diferem quanto à disposição espacial dos átomos e à posição dos grupos metil, o que pode resultar em diferenças em suas propriedades físico-químicas, como pontos de fusão e ebulição, densidade e solubilidade, além de influenciar suas propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, sua reatividade química (BORGSMANN *et al.*, 2012).

À temperatura ambiente, o DMH apresenta-se como um líquido incolor e volátil, com baixa solubilidade em água e maior afinidade por solventes orgânicos, como éter, benzeno e clorofórmio (CHAVANNE; BODE, 1930). Suas características físico-químicas também possibilitam aplicações em processos industriais e laboratoriais, incluindo seu emprego como solvente em determinadas sínteses e procedimentos de extração (VAKILI *et al.*, 2011). Entretanto, o interesse pelo DMH tem se ampliado para além dessas aplicações, especialmente em razão de seu potencial como componente ou aditivo para combustíveis de elevada octanagem. Nesse contexto, o composto também tem sido empregado como molécula-modelo em

estudos voltados à compreensão das propriedades e dos mecanismos de reação de alcanos ramificados em condições relacionadas à combustão (FERNANDES *et al.*, 1997).

Contudo, apesar de sua relevância nesse contexto, aspectos relacionados às diferenças de reatividade química entre suas diferentes conformações permanecem pouco explorados. Nesse sentido, compreender de que maneira as diferenças estruturais entre os isômeros do DMH influenciam suas propriedades eletrônicas e sua reatividade química pode contribuir para o avanço do conhecimento sobre a relação entre estrutura molecular e comportamento químico em hidrocarbonetos ramificados. Essa compreensão é particularmente relevante em estudos de combustíveis, nos quais alterações na estrutura molecular podem estar associadas a diferentes propriedades e comportamentos durante os processos de combustão. A investigação dessas características por métodos de química computacional permite, portanto, obter informações em nível molecular que dificilmente podem ser acessadas apenas por meio de propriedades macroscópicas. A química computacional fornece um conjunto de ferramentas que aceleram o cálculo de geometrias moleculares, taxas de reação, equilíbrios e espectros (RAUPP, SERRANO e MARTINS, 2008). O estudo computacional é também fundamental

para desvendar mecanismos de reação complexos (SÁ; NASCIMENTO; LIMA, 2020; MAKKAR; GHOSH, 2021).

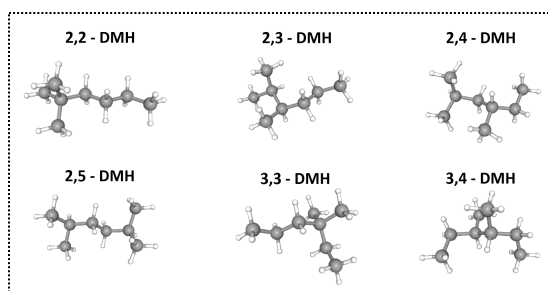
Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo analisar e comparar a reatividade química de isômeros do DMH por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (MARQUES e BOTTI, 2006), determinando suas propriedades eletrônicas e energéticas, bem como parâmetros de reatividade, incluindo potencial químico, dureza e maciez químicas, eletrofilicidade, momento de dipolo elétrico, energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) e mapas de potencial eletrostático.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo compreendeu a análise de seis isômeros do dimetil-hexano (DMH) e seus respectivos confômeros: 2,2-DMH (4 confômeros), 2,3-DMH (10 confômeros), 2,4-DMH (8 confômeros), 2,5-DMH (1 confômero), 3,3-DMH (5 confômeros) e 3,4-DMH (10 confômeros). Um confômero e cada isômero é ilustrado na Figura 1. As estruturas tridimensionais das moléculas foram obtidas no PubChem, uma base de dados de ampla abrangência para compostos químicos (KIM *et al.*, 2025). Dados de espectroscopia dessas estruturas foram consultados no Spectral Database for Organic Compounds (SDBS). Uma revisão da

literatura foi realizada por meio de buscas no Portal de Periódicos da CAPES, contemplando artigos científicos, monografias, dissertações e teses relacionados às propriedades estruturais, eletrônicas, espectroscópicas e de reatividade das moléculas investigadas.

Figura 1 - Isômeros do DMH.



Fonte: Elaboração Própria.

Os cálculos de química quântica foram realizados empregando a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, DFT) (NEESE *et al.*, 2009), por meio do programa ORCA, versão 4.2.1. Foi empregado o funcional híbrido B3LYP, combinado com o conjunto de funções de base def2-TZVPP (HAUNSCHILD; FRENKING, 2009). As geometrias dos isômeros de dimetil-hexano (DMH) foram inicialmente otimizadas nesse nível de teoria e, posteriormente, foram calculadas as respectivas frequências vibracionais, a fim de caracterizar as propriedades estruturais e espectroscópicas dos sistemas investigados (FÖRSTER; VISSCHER, 2020). Inicialmente, as estruturas tridimensionais das moléculas foram submetidas à otimização geométrica, buscando-se a obtenção das conformações

correspondentes a mínimos de energia na superfície de potencial. A natureza dos pontos estacionários foi verificada por meio de cálculos de frequências vibracionais, não sendo observada a presença de frequências imaginárias, indicando que as estruturas otimizadas correspondem a mínimos locais de energia.

A partir das estruturas otimizadas, foram determinadas propriedades eletrônicas e parâmetros empregados na caracterização da reatividade química das moléculas (DUARTE, 2001). Foram calculados o potencial químico (μ), a dureza química (η), a softness ou maciez química (S), o potencial de eletrofilicidade (ω) e a fração de elétrons transferida (ΔN), além das energias dos orbitais moleculares de fronteira, correspondentes ao orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) e ao orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Também foram obtidos os mapas de potencial eletrostático molecular (MEP), a distribuição populacional de Mulliken, os índices de Fukui e as frequências vibracionais. Esses parâmetros foram utilizados de forma complementar para avaliar a distribuição eletrônica, identificar regiões potencialmente mais suscetíveis a ataques nucleofílicos ou eletrofílicos e comparar as características de

reatividade das estruturas investigadas.

A modelagem e a visualização das estruturas moleculares, dos orbitais de fronteira, da densidade eletrônica e dos mapas de potencial eletrostático foram realizadas com o software Avogadro, utilizado também para a análise e representação dos resultados espectroscópicos. Os dados obtidos nos cálculos computacionais e nas bases de dados foram posteriormente organizados e representados graficamente por meio de programas de planilhas eletrônicas. Os cálculos foram executados em computador equipado com processador Intel Core i7-7500U, com frequência de até 3,50 GHz, 16 GB de memória RAM e 2 GB de memória de vídeo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Densidade eletrônica do DMH

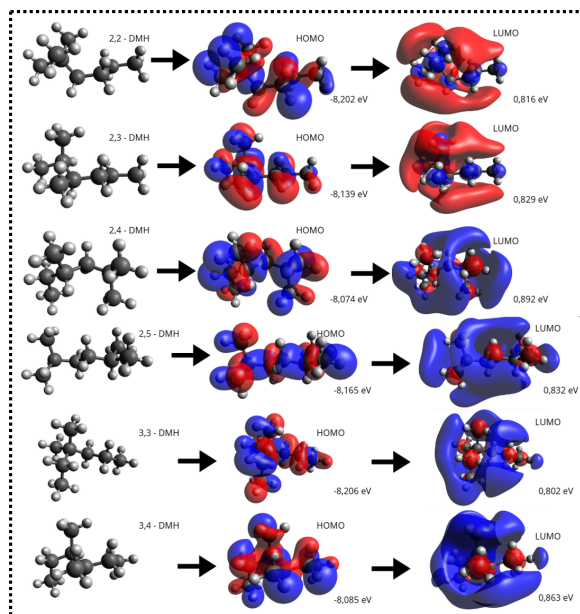
A Figura 2 apresenta os orbitais de fronteira dos seis isômeros de DMH. O gap de energia, definido como a diferença de energia entre os orbitais moleculares de fronteira HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), constitui um importante descritor das propriedades eletrônicas e da reatividade molecular (LUO *et al.*, 2006). Os orbitais de fronteira desempenham papel fundamental na descrição de processos de transferência de carga, uma vez que o HOMO está associado à

capacidade do sistema de doar densidade eletrônica, enquanto o LUMO está relacionado à sua capacidade de aceitar densidade eletrônica. A energia do HOMO apresenta relação qualitativa com a facilidade de remoção de um elétron e, portanto, com o potencial de ionização, ao passo que a energia do LUMO está relacionada à tendência de aceitação de densidade eletrônica e à afinidade eletrônica. Essas relações, entretanto, são aproximações no contexto da teoria dos orbitais moleculares e não equivalem diretamente aos valores experimentais dessas propriedades.

De modo geral, um maior gap está associado a uma maior resistência à excitação eletrônica e, frequentemente, a uma menor reatividade química, enquanto um menor gap pode indicar maior facilidade para promover transições eletrônicas e maior propensão a processos de transferência de carga. Assim, a comparação do HOMO, do LUMO e do gap entre os diferentes isômeros do dimetil-hexano pode fornecer informações sobre suas diferenças de estabilidade eletrônica e reatividade relativa. Entretanto, esses descritores isoladamente não permitem determinar a suscetibilidade a ataques nucleofílicos ou eletrofílicos; essa interpretação deve ser complementada por outros descritores, como as energias e características do HOMO e LUMO, cargas atômicas, potencial eletrostático molecular e

índices de reatividade global e local.

Figura 2 – Densidade eletrônica (HOMO e LUMO) dos diferentes isômeros do DMH.



Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura 2 que a densidade eletrônica no HOMO está localizada ao longo das cadeias carbônicas, evidenciando regiões com maior probabilidade de participação em interações químicas. Em geral, os lóbulos coloridos dos orbitais moleculares representam regiões de fases opostas da função de onda, sendo as cores utilizadas apenas como uma convenção gráfica. A distribuição espacial, a energia e a simetria dos orbitais moleculares de fronteira, especialmente o HOMO e o LUMO, fornecem informações importantes para a interpretação da reatividade química e de processos de transferência de carga. Nota-se que os isômeros 2,2 e 3,3 DMH são os mais estáveis, possuindo os maiores valores de gap e menores valores de HOMO, inclusive com

valores similares, sendo portanto os isômeros, comparativamente, com menores capacidade de doar elétron e excitação eletrônica. Entretanto, o isômero 3,3-DMH apresenta o menor valor de LUMO, indicando maior capacidade relativa de aceitar densidade eletrônica. Esse comportamento indica que o 2,2-DMH apresenta, comparativamente, maior resistência tanto à remoção quanto à promoção de elétrons, enquanto o 3,3-DMH, apesar de apresentar elevada estabilidade eletrônica global, manifesta maior capacidade relativa de aceitar densidade eletrônica.

As diferenças observadas entre os isômeros podem ser atribuídas, em parte, às alterações na conectividade e no arranjo espacial provocadas pelo posicionamento dos grupos metila. Embora os compostos apresentem a mesma fórmula molecular, a ramificação modifica a geometria molecular e as interações intramoleculares, podendo afetar a estabilidade conformacional e, consequentemente, a distribuição eletrônica. Estudos teóricos realizados com alcanos ramificados demonstram que a posição das ramificações influencia diretamente as conformações energeticamente favorecidas e as barreiras associadas à rotação das ligações. No caso específico do 3,3-DMH, cálculos *ab initio* e DFT evidenciaram a dependência de sua estabilidade em relação à conformação adotada (ABOULMOUHAJIR *et al.*, 2004). Essa influência estrutural também foi

observada na comparação entre 2,2-DMH e 3,3-DMH, para os quais diferenças na posição dos grupos metila foram associadas a alterações conformacionais e vibracionais (MOUATARIF *et al.*, 2008).

A mesma relação entre estrutura e propriedades moleculares é observada em outros isômeros de DMH. Para o 2,3-DMH, estudos teóricos mostraram que diferentes conformações apresentam distintas barreiras rotacionais e características vibracionais, evidenciando que modificações na posição das ramificações são suficientes para alterar a organização espacial da molécula (ABOULMOUHAJIR *et al.*, 2017). Dessa forma, as diferenças eletrônicas obtidas no presente estudo podem ser interpretadas como consequência das alterações estruturais introduzidas pela isomerização, uma vez que a redistribuição da densidade eletrônica ocorre sobre diferentes arranjos da mesma composição molecular.

A importância da estrutura de ramificação torna-se ainda mais evidente quando os resultados eletrônicos são relacionados ao comportamento químico dos hidrocarbonetos. Estudos experimentais e de modelagem cinética demonstraram que a posição das ramificações em alcanos influencia os caminhos de oxidação e a estabilidade dos combustíveis. Para o 2,5-DMH, por exemplo, diferenças estruturais foram relacionadas a alterações nos

mecanismos de oxidação e na reatividade em diferentes condições de temperatura (SARATHY *et al.*, 2014). De maneira semelhante, estudos de autooxidação de isoparafinas mostraram que a estrutura molecular exerce papel importante na determinação da estabilidade e da reatividade dos combustíveis, não sendo suficiente considerar apenas o número total de átomos de carbono ou o grau de ramificação (CHATELAIN *et al.*, 2018).

Essas evidências são particularmente relevantes para a interpretação dos resultados obtidos para o 3,3-DMH. A presença de um LUMO relativamente mais baixo, apesar de seu comportamento associado a maior estabilidade eletrônica global, sugere que diferentes aspectos da reatividade podem responder de maneira distinta às modificações estruturais. Assim, a capacidade relativa de aceitar densidade eletrônica não deve ser interpretada isoladamente como uma medida da reatividade global da molécula. A literatura de combustão reforça essa necessidade de uma análise integrada, uma vez que a reatividade de alcanos ramificados resulta da atuação conjunta de diferentes processos elementares, incluindo abstração de hidrogênio, formação e decomposição de radicais e subseqüentes etapas de oxidação (SARATHY *et al.*, 2014).

Resultados recentes envolvendo a pirólise de 3,4-DMH também demonstram

que a posição das ramificações pode modificar a reatividade e a distribuição dos produtos formados. A comparação entre isômeros mostrou que mudanças na posição dos grupos metila alteram os caminhos de decomposição, reforçando a importância da arquitetura molecular na determinação do comportamento químico dos dimetil-hexanos (YIN *et al.*, 2025). Esses resultados experimentais e cinéticos são complementares à abordagem adotada neste trabalho, pois enquanto os estudos de combustão avaliam o comportamento dos compostos durante processos reacionais, a presente investigação busca caracterizar as diferenças que precedem esses processos a partir de suas propriedades eletrônicas.

Nesse contexto, os resultados obtidos indicam que a isomerização do DMH produz alterações eletrônicas que podem contribuir para explicar diferenças de comportamento entre seus isômeros. Entretanto, a relação entre os descritores HOMO, LUMO e gap e a reatividade efetiva em processos de combustão não pode ser estabelecida de maneira direta. Estudos posteriores poderão aprofundar essa relação por meio da integração dos resultados aqui obtidos.

3.2 Energias das configurações do DMH

A Tabela 1 apresenta as energias totais de cada isômero à temperatura de 298.15 K, incluindo a Energia Eletrônica, a Entalpia e a

Energia Livre de Gibbs (DEFFRENNES *et al.*, 2022).

Tabela 1 - Energias Totais e Relativas dos Isômeros de DMH (DFT, 298.15K).

Isômero	Eel(Eh)	H(Eh)	G(Eh)	G (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
2,2-DMH	-315.5927	-315.3369	-315.3834	-197906.16	1.96
2,3-DMH	-315.5935	-315.3371	-315.3842	-197906.68	1.43
2,4-DMH	-315.5909	-315.3346	-315.3812	-197904.79	3.32
2,5-DMH	-315.5956	-315.3394	-315.3865	-197908.11	0.00
3,3-DMH	-315.5933	-315.3374	-315.3839	-197906.49	1.62
3,4-DMH	-315.5915	-315.3351	-315.3820	-197905.27	2.84

Fonte: Elaboração própria.

A coluna ΔG (kcal/mol) fornece a energia relativa de cada isômero em relação ao isômero mais estável (2,5-DMH), com valores positivos indicando uma menor estabilidade termodinâmica em comparação ao mínimo global. Esse parâmetro representa a energia livre de Gibbs relativa, que inclui a energia eletrônica (Eel) e também os efeitos da entalpia e da entropia do sistema, fornecendo uma medida mais abrangente da estabilidade em condições de temperatura e pressão constantes (298,15 K).

A análise das energias livres de Gibbs relativas indica que o 2,5-DMH apresenta a menor energia livre entre os isômeros investigados, sendo considerado, portanto, o mínimo global no nível de teoria empregado e nas condições de 298,15 K. Esse resultado indica maior estabilidade termodinâmica relativa do 2,5-DMH em relação aos demais isômeros estudados. A diferença observada entre os isômeros está associada não somente

às diferentes energias eletrônicas das estruturas, mas também às contribuições entálpicas e entrópicas consideradas no cálculo de ΔG . Dessa forma, a ordem de estabilidade obtida a partir de ΔG pode não necessariamente coincidir com aquela estabelecida exclusivamente pelas energias eletrônicas.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros químicos, dado em elétrons volt, exceto a fração de elétrons transferida (ΔN) que é um adimensional.

Tabela 2 - Parâmetros de reatividade química dos isômeros de DMH (em eV).

Isômero	μ	χ	η	S	ω	ΔN
2,2-DMH	-3.693	3.693	4.509	0.222	1.512	0.409
2,3-DMH	-3.655	3.655	4.484	0.223	1.491	0.408
2,4-DMH	-3.591	3.591	4.483	0.223	1.438	0.401
2,5-DMH	-3.666	3.666	4.499	0.222	1.493	0.407
3,3-DMH	-3.702	3.702	4.504	0.222	1.521	0.411
3,4-DMH	-3.611	3.611	4.474	0.223	1.456	0.403

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 3 apresenta as cargas atômicas de Mulliken dos átomos de carbono selecionados da cadeia principal (C0-C3), juntamente com os valores médios das cargas dos átomos de hidrogênio associados às respectivas regiões estruturais. A análise de Mulliken permite estimar a distribuição da densidade eletrônica entre os átomos a partir da função de onda, sendo particularmente útil para identificar diferenças relativas na polarização eletrônica decorrentes da conectividade molecular. Embora as cargas de

Mulliken apresentem dependência do método e do conjunto de funções de base empregados, sua comparação entre moléculas calculadas sob as mesmas condições pode fornecer informações qualitativas sobre a redistribuição eletrônica nos diferentes isômeros. Cargas positivas indicam menor concentração relativa de densidade eletrônica, enquanto cargas negativas indicam maior concentração relativa de densidade eletrônica.

A comparação dessas cargas entre os isômeros permite inferir os efeitos indutivos e estéricos dos diferentes arranjos dos grupos metil na cadeia principal. É importante reconhecer que as cargas de Mulliken são altamente dependentes do conjunto de base utilizado e são consideradas uma métrica qualitativa, mas ainda assim útil para a compreensão da polaridade molecular e da reatividade em locais específicos da molécula. A numeração dos átomos C e H corresponde à ordem em que aparecem no arquivo de saída do ORCA e pode não seguir estritamente a numeração IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

Tabela 3 - Cargas atômicas de Mulliken (selecionadas) dos isômeros de DMH.

Isômero	C0	C1	C2	C3	Média H (C0-C3)	Média H (Metil)
2,2-DMH	0.1032	-0.1539	0.0638	-0.1028	0.0463	0.0700
2,3-DMH	0.1001	0.0852	-0.1315	-0.3107	0.0520	0.0759
2,4-DMH	0.0965	-0.1341	0.0611	-0.0984	0.0452	0.0691
2,5-DMH	-0.1098	-0.1344	0.0910	0.0787	0.0576	0.0734
3,3-DMH	0.1013	-0.1426	0.0674	-0.1072	0.0471	0.0712

3,4-DMH	-0.1133	-0.1090	0.0779	0.0794	0.0576	0.0734
---------	---------	---------	--------	--------	--------	--------

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados evidenciam que a posição das ramificações promove alterações na distribuição da densidade eletrônica ao longo da cadeia carbônica. Embora os isômeros de DMH apresentem a mesma composição molecular, os valores de carga para os átomos de carbono variam consideravelmente entre as estruturas, indicando que a conectividade molecular exerce influência sobre a polarização eletrônica. Essa diferença é particularmente evidente no 2,3-DMH, para o qual o C3 apresenta carga de $-0,3107$, valor substancialmente mais negativo que os observados para os demais átomos de carbono analisados. Esse comportamento sugere uma maior concentração relativa de densidade eletrônica nessa região da molécula, associada à posição específica das ramificações no esqueleto carbônico.

Em contraste, o 2,5-DMH apresenta carga negativa em C0 ($-0,1098$) e C1 ($-0,1344$), enquanto C2 e C3 apresentam valores positivos ($0,0910$ e $0,0787$, respectivamente). O 3,4-DMH apresenta comportamento semelhante nessa região, com C0 = $-0,1133$ e C1 = $-0,1090$, enquanto C2 e C3 apresentam cargas positivas de $0,0779$ e $0,0794$. Essa inversão de sinal ao longo da cadeia indica uma distribuição eletrônica mais diferenciada entre as regiões da molécula, que pode estar relacionada à posição das

ramificações e à consequente redistribuição da densidade eletrônica.

Entre os demais isômeros, observa-se comportamento intermediário. O 2,2-DMH apresenta C0 e C2 com cargas positivas ($0,1032$ e $0,0638$) e C1 e C3 com cargas negativas ($-0,1539$ e $-0,1028$), enquanto o 2,4-DMH apresenta distribuição semelhante, com C0 e C2 positivos ($0,0965$ e $0,0611$) e C1 e C3 negativos ($-0,1341$ e $-0,0984$). O 3,3-DMH, por sua vez, apresenta C0 e C2 positivos e C1 e C3 negativos, com valores próximos aos observados para 2,2-DMH. Essa similaridade sugere que a distribuição de carga nestes três isômeros apresenta padrões qualitativamente semelhantes, embora com diferenças na magnitude da polarização.

A análise dos hidrogênios reforça a influência da estrutura sobre a distribuição eletrônica. Os valores médios das cargas dos hidrogênios permanecem positivos em todos os isômeros, como esperado para a polarização das ligações C–H, mas apresentam pequenas variações entre as estruturas. A maior média de carga dos hidrogênios da cadeia principal foi observada para 2,5-DMH e 3,4-DMH ($0,0576$), enquanto o menor valor ocorreu para 2,4-DMH ($0,0452$). Para os hidrogênios associados aos grupos metil, os valores variaram de $0,0691$ a $0,0759$, sendo o maior valor observado para 2,3-DMH. Essas diferenças, embora relativamente pequenas,

indicam que a redistribuição eletrônica provocada pela ramificação não se restringe aos átomos de carbono diretamente envolvidos, mas se estende às ligações C–H da molécula.

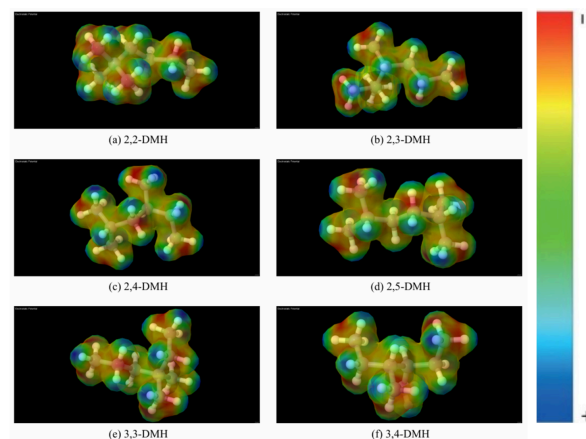
O comportamento particularmente diferenciado do 2,3-DMH, especialmente pela carga mais negativa calculada para C3, sugere uma região de maior concentração relativa de densidade eletrônica quando comparada às demais estruturas. Dessa forma, a análise de cargas fornece uma perspectiva complementar aos resultados de HOMO, LUMO e gap, uma vez que estes últimos descrevem propriedades eletrônicas globais, enquanto a distribuição de cargas permite avaliar como a densidade eletrônica se encontra espacialmente diferenciada ao longo da estrutura molecular.

3.3 Mapa potencial eletrostático das configurações do DMH

O mapa de potencial eletrostático molecular (MEP) é uma representação visual tridimensional útil para estudar as interações intermoleculares, por meio da identificação de regiões de potenciais positivos e negativos, que podem indicar áreas favoráveis a interações atrativas (MURRAY e POLITZER, 2017). O MEP também fornece informações valiosas sobre a polaridade da molécula e locais preferenciais de ataque químico. O mapa é geralmente visualizado sobre uma superfície de densidade eletrônica constante,

onde as cores indicam o valor do potencial eletrostático (Figura 3).

Figura 3 – Mapas potenciais dos isômeros do DMH.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 3 é mostrado o mapa potencial eletrostático para os diferentes isômeros do DMH. A cor vermelha representa regiões de potencial negativo e o azul potencial positivo. Verde ou amarelo, por sua vez, são as regiões de potencial intermediário. Nota-se que no DMH o potencial eletrostático varia ao longo da cadeia carbônica e entre os grupos metil, o que pode indicar regiões mais suscetíveis a interações químicas específicas.

Os alcanos altamente ramificados, incluindo vários isômeros de octano, podem exibir ligações H-H intramoleculares (PEDRO, 2001). Estas são caracterizadas como interações fracas de camada fechada que contribuem para a estabilização energética geral da molécula. Essas ligações H-H são ainda mais fracas do que as ligações de hidrogênio tradicionais. No caso de H-H,

nenhum dos átomos é eletronegativo o suficiente para polarizar a ligação, para a formação de uma ligação de hidrogênio real. O impedimento estérico, uma consequência direta da ramificação molecular, é uma força motriz primária por trás da estabilidade conformacional e pode influenciar profundamente as interações intramoleculares e a reatividade geral (TUSSOLINI *et al.*, 2013).

3.4 Espectros de absorção no Infravermelho das configurações do DMH

A Tabela 4 compara as dez primeiras frequências vibracionais, expressas em centímetros inversos (cm^{-1}), para cada um dos isômeros de DMH. As frequências de baixa energia são particularmente importantes para a compreensão dos modos vibracionais associados a movimentos de torção e flexão (WONG, 1996). Em cálculos de frequência vibracional, as cinco primeiras frequências (F1 a F5) estão, em geral, associadas aos movimentos de translação e rotação da molécula no espaço tridimensional. Para uma estrutura otimizada correspondente a um mínimo de energia, essas frequências devem apresentar valores nulos ou muito próximos de zero. A partir de F6, as frequências correspondem aos modos vibracionais genuínos da molécula, relacionados aos movimentos internos dos átomos.

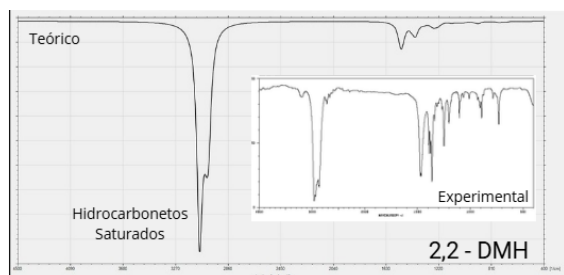
Tabela 4 - Dez Primeiras Frequências Vibracionais dos Isômeros de DMH (cm^{-1})

Frequência	2,2-DMH	2,3-DMH	2,4-DMH	2,5-DMH	3,3-DMH	3,4-DMH
F ₆	62.33	39.58	42.11	30.91	70.85	36.72
F ₇	79.39	75.03	89.10	79.37	82.77	96.73
F ₈	87.79	113.49	121.91	124.78	134.86	117.79
F ₉	219.24	164.60	195.92	144.75	177.89	187.30
F ₁₀	236.11	208.08	215.46	223.05	225.23	201.94
F ₁₁	239.48	235.92	223.96	235.68	237.56	214.35
F ₁₂	262.70	241.96	235.58	239.16	242.29	238.27
F ₁₃	271.56	250.37	264.59	246.92	259.51	248.66
F ₁₄	292.32	268.15	279.60	250.58	278.82	251.32
F ₁₅	296.80	286.35	317.56	355.99	324.58	302.03

Fonte: Elaboração própria.

As frequências de baixa energia, como as apresentadas nesta tabela, são de particular interesse pois frequentemente correspondem a movimentos de grande amplitude, como torções (rotações em torno de ligações simples) e flexões da cadeia carbônica. A análise e comparação dessas frequências mais baixas são cruciais para entender a flexibilidade conformacional de cada isômero, as barreiras de rotação interna e, consequentemente, as diferenças nas superfícies de energia potencial. Elas também são fundamentais para a determinação das propriedades termodinâmicas através das funções de partição vibracionais.

Figura 4 - Espectro de absorção IR do 2,2-DMH.



Fonte: Elaboração própria.

A análise do espectro infravermelho dos isômeros de DMH (Figura 4) permite a identificação de padrões vibracionais semelhantes entre as diferentes conformações, bem como pequenas variações nas intensidades e nas frequências associadas às modificações estruturais. Além disso, a presença de picos de alta intensidade indica modos vibracionais fortemente ativos no infravermelho, enquanto picos de menor intensidade podem estar associados a modos vibracionais com menor variação do momento de dipolo.

Os dados obtidos foram comparados com os valores experimentais disponíveis no SDBS. Experimentalmente, foi observado um pico em $3.136,0\text{ cm}^{-1}$, atribuído às vibrações de estiramento das ligações C–H. O cálculo computacional apresentou, para esse modo vibracional, uma frequência de $2.967,5\text{ cm}^{-1}$, correspondendo a um desvio de aproximadamente 5,37% em relação ao valor experimental. Ressalta-se que as frequências obtidas computacionalmente correspondem a um tratamento harmônico, enquanto as frequências experimentais refletem o comportamento vibracional real da molécula,

que inclui efeitos anarmônicos. Dessa forma, diferenças entre os valores teóricos e experimentais são esperadas e não devem ser atribuídas exclusivamente à qualidade da geometria otimizada.

Embora tenha sido observada uma diferença entre os valores calculado e experimental, a proximidade entre as frequências e a correta atribuição do modo vibracional indicam uma concordância qualitativa satisfatória. Assim, os resultados obtidos fornecem suporte à geometria otimizada e à identificação dos modos vibracionais, embora uma comparação quantitativa mais precisa, exige a consideração de efeitos anarmônicos e, quando aplicável, de fatores experimentais como fase e temperatura.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi realizada uma análise das propriedades eletrônicas e vibracionais dos isômeros do DMH, utilizando métodos de Química Computacional baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Os resultados obtidos demonstraram variações significativas entre os isômeros, indicando que modificações na posição dos grupos metil afetam diretamente a estabilidade termodinâmica e a reatividade química das moléculas. O isômero 2,5-DMH se destacou como o mais estável termodinamicamente,

apresentando o menor valor de energia livre de Gibbs.

Os mapas de potencial eletrostático permitiram a identificação visual dos sítios mais reativos, fornecendo informações sobre os locais de ataque eletrofílico e nucleofílico, bem como de interações intermoleculares. Os espectros infravermelhos, por sua vez, confirmaram a presença de modos vibracionais característicos e serviram como ferramenta complementar para validar as estruturas otimizadas.

Dessa forma, este estudo contribui para a compreensão da reatividade química do DMH. Para trabalhos futuros, é necessária a investigação de outros descritores de reatividade, como o cálculo da energia em solvatação e simulações dinâmicas, a fim de ampliar a compreensão da estabilidade e reatividade dos isômeros em diferentes ambientes químicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFVJM, PROEXC/UFVJM, LESMA, BIOSEM, CAPES, CNPQ e FAPEMIG.

REFERÊNCIAS

ABOULMOHAJIR, Aziz et al. Theoretical and Spectroscopic investigations of conformations, rotational barriers and scaled vibrations of 2, 3-dimethyl hexane. **Mediterr J Chem**, v. 6, p. 60-70, 2017.

BARTOLOTTI, L. J.; FLURCHICK, K. An introduction to density functional theory.

Reviews in computational chemistry, p. 187-216, 1996.

BORGMANN, S. H. M. et al. Caracterização físico-química de diferentes formas cristalinas e estudos de estabilidade de fluvastatina, 2012.

CALDEIRA, M. T. **Desenvolvimento de método composto baseado exclusivamente na Teoria Funcional de Densidade. Tese (Doutorado)**, 2017.

CHATELAIN, Karl et al. Structure–reactivity relationships in fuel stability: experimental and kinetic modeling study of isoparaffin autoxidation. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 9, p. 9415-9426, 2018.

CHAVANNE, G.; BODE, M. E. THE ACTION OF OXYGEN ON 1,4- DIMETHYLCYCLOHEXANE. **Journal of the American Chemical Society**, v. 52, n. 4, p. 1609-1622, 1930.

DEFFRENNES, G. et al. Tin (Sn) at high pressure: Review, X-ray diffraction, DFT calculations, and Gibbs energy modeling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 919, p. 165675, 2022.

DEMIRBAS, A. et al. Octane rating of gasoline and octane booster additives. **Petroleum Science and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1190-1197, 2015.

DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Química Nova**, v. 24, p. 501-508, 2001.

FERNANDES, M. et al. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**, 1997.

FERREIRA, Fabrício de Oliveira; FLUMIGNAN, Danilo Luiz; OLIVEIRA, José Eduardo de.

Determinação da composição e da octanagem de gasolinas C por espectroscopia de RMN ¹H e regressão linear múltipla. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS**, 4., 2007, Campinas. Anais [...]. Campinas: [s.n.], 2007.

FÖRSTER, A.; VISSCHER, L. Double hybrid DFT calculations with Slater type orbitals. **Journal of Computational Chemistry**, v. 41, n. 18, p. 1660-1684, 2020.

HAUNSCHILD, R.; FRENKING, G. Tetraedranes. A theoretical study of singlet E4H4 molecules. **Molecular Physics**, v. 107, n. 8-12, p. 911-922, 2009.

HENRIQUES, A. J. A. Produção de combustíveis líquidos por pirólise de misturas de resíduos plásticos e óleos vegetais. **Dissertação (Mestrado) - Universidade NOVA de Lisboa**, 2012.

HOMRICH, D. S. Estudo da sistemática de tributação dos combustíveis no Brasil e possíveis impactos da reforma tributária, 2023. KIM, S. et al. PubChem 2025 Update. **Nucleic Acids Research**, v. 53, n. D1, p. d1516-d1525, 2025.

KRYACHKO, E. S.; LUDENA, E. V. Density functional theory: Foundations reviewed. **Physics Reports, Elsevier**, v. 544, n. 2, p. 123–239, 2014.

LUO, Ji et al. Koopmans' theorem for large molecular systems within density functional theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 43, p. 12005-12009, 2006.

MAKKAR, P.; GHOSH, N. N. A review on the use of DFT for the prediction of the properties of nanomaterials. **RSC advances**, v. 11, n. 45, p. 27897-27924, 2021.

MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da

Densidade. **Gazeta de física**, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.

MEIER, R. B. et al. Análise do efeito de estratificação na autoignição controlada utilizando modelo multizonas em motores de combustão interna, 2016.

MORAES, J. E. B. **Módulo experimental para determinação da octanagem de combustíveis**, 2003.

MOTA, C. J. A. Química e tecnologia para o desenvolvimento. Aplicações e necessidades da Petrobras à produção de gasolina. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 202-209, 1995.

MOUATARIF, S.; ABOULMOUHAJIR, A. An *ab initio* and DFT study of the conformational stability in branched alkanes: illustration for 3, 3-dimethylhexane. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 709, n. 1-3, p. 157-161, 2004.

MOUATARIF, S.; VAN ALSENOY, C.; ABOULMOUHAJIR, A. Conformational Dependence of Vibrational Spectra in Some Branched Octanes: 3, 3-and 2, 2-Dimethylhexanes. **Spectroscopy Letters**, v. 41, n. 2, p. 87-99, 2008.

MURRAY, Jane S.; POLITZER, Peter. Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 7, n. 6, p. e1326, 2017.

NEESE, F. et al. Orca. **An *ab initio*, density functional and semiempirical program package version**, v. 2, 2009.

PEDRO, R. Síntese e propriedades de tensoativos zwitteriônicos. **Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo**, 2001.

PRAUCHNER, M. J. et al. Combustíveis Hidrocarbônicos Alternativos, com Ênfase para

os Combustíveis Sustentáveis para Aviação.

Revista Virtual de Química, p. 1-21, 2023.

RAUPP, D.; SERRANO, A.; MARTINS, T. L. C.

A evolução da química computacional e sua contribuição para a educação em Química.

Revista Liberato, v. 9, n. 12, p. 13-22, 2008.

SÁ, E. R. A.; NASCIMENTO, L. A.; LIMA, F. C.

A.Termodinâmica: uma proposta de ensino a partir da química computacional. **Revista**

Virtual de Química, v. 12, p. 795–808, 2020.

SARATHY, S. M. et al. A comprehensive combustion chemistry study of

2,5-dimethylhexane. **Combustion and Flame**, v. 161, n. 6, p. 1444-1459, 2014.

TUSSOLINI, M. et al. Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel. Rem:

Revista Escola de Minas, v. 66, p. 215-220, 2013.

VAKILI, M. et al. Conformational stability, molecular structure, intramolecular hydrogen bonding, and vibrational spectra of

5,5-dimethylhexane-2,4-dione. **Journal of Molecular Structure**, v. 998, n. 1-3, p. 99-109, 2011.

VARGAS, Y. R. Avaliação da influência de algumas características moleculares sobre a octanagem dos hidrocarbonetos presentes na gasolina. B.S. thesis - Universidade

Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

WODRICH, M. D.; CORMINBOEUF, C.;

SCHLEYER, P. V. R. Systematic errors in computed alkane energies using B3LYP and other popular DFT functionals. **Organic letters**, v. 8, n. 17, p. 3631-3634, 2006.

WONG, M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 256, n. 4-5, p. 391-399, 1996.

YIN, Jiuzheng et al. Experimental and kinetic

modelling studies of 3, 4-dimethylhexane

pyrolysis: Effect of methyl side chain positions

on dimethylhexane pyrolysis. **Journal of the Energy Institute**, p. 102263, 2025.