BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

CÁLCULOS USANDO MÉTODOS DE
ESTRUTURA ELETRÔNICA NA
OBTENÇÃO DE PARÂMETROS
CINÉTICOS E TERMOQUÍMICOS

TESE DE DOUTORADO

LUIZ AUGUSTO GESTEIRA DE SOUZA

ORIENTADOR:
Prof. Dr. Harrauld Victor Linnert

SÃO PAULO - SP
JUNHO/2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

CÁLCULOS USANDO MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA NA OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMOQUÍMICOS

TESE DE DOUTORADO
LUIZ AUGUSTO GESTEIRA DE SOUZA

ORIENTADOR:
Prof. Dr. Harrauld Victor Linnert

Tese de Doutorado submetida ao Colegiado da Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Doutor em Ciências na área de concentração em Físico-Química.

SÃO PAULO - SP
JUNHO/2003

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S729c Souza, Luiz Augusto Gesteira de
Cálculos usando métodos de estrutura eletrônica na obtenção
de parâmetros cinéticos e termoquímicos / Luiz Augusto Gesteira
de Souza. -- São Paulo, 2003.
155p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Linnert, Harrauld Victor

I. Cinética : Reação : Físico-química 2. Termoquímica I.
T. II. Linnert, Harrauld Victor, orientador.

541.39 CDD

“Cálculos Usando Métodos de Estrutura Eletrônica na Obtenção de Parâmetros Cinéticos e Termoquímicos”

LUIZ AUGUSTO GESTEIRA DE SOUZA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. HARRALD VICTOR LINNERT
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Aprovado por:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS BORIN
IQ – USP

Reprovado por:

Prof. Dr. MICHEL LOOS
IQ – USP

Reprovado por

Prof. Dr. SÉRGIO EMMANUEL GALEMBECK
FFCLRP - USP

Aprovado por:

Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
06 DE JUNHO 2003.

A minha mãe Lourdes e a memória de minha irmã Alba

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Harrauld V. Linnert pela amizade, compreensão, dedicação e empenho em todas as etapas do trabalho, sem as quais não teria tido êxito para a conclusão desta tese.

Aos companheiros Jair João Menegon e Paulo Augusto Pires pela amizade e por todas as contribuições no desenvolvimento desta tese.

Aos companheiros do Bloco-4 do Instituto de Química da USP pela contribuição e convivência alegre durante o desenvolvimento do curso: Luciano Xavier, Josefredo Pliego, Prof. Riveros, Prof. Peter, Prof. Frankl, Ediane, Tatiana, Noriberto, Anselmo Elcana, Leila, Patrícia, Gustavo, Sofia Ambra (in memorian), Amanda, Denise, Roberto, Flávio, Shang, Celise, César, Marcelo Sena, Leonardo, Keiko Takashima, Ana Luiza e D. Elzita.

A Profa. Susana Córdoba pela contribuição e apoio durante o curso de pós-graduação.

As Profas. Helena Ferraz e Dalva pela amizade e contribuições durante o curso de pós-graduação.

Aos companheiros do curso: Guilherme Lopes, Leonardo José e D. Taisa, Marcone, Arlete Tavares, Sandra, Angela, Cristiano, Wendel, Marcelo Costa, Luiz Carlos Almeida (in memorian), Ary e Robinson, pelos momentos alegres e discussões.

Aos colegas da UESB: Waldenor, Paulo Cairo, Ripe, Marlúcia, Kyioko, Marcondes, Marcelo Franco, Joélia, Ítalo, David Freire e Alcione.

A toda minha família, mãe, filhos Lucas e Vinícius, irmãos e sobrinhos, por todo o incentivo e contribuições durante o curso de pós-graduação.

A CAPES pela bolsa de estudos

Ao LCCA/CCE pelo uso das estações de trabalho e programa Gaussian98

A todos os funcionários do Instituto de Química da USP que contribuíram para este trabalho.

Resumo

Cálculos usando métodos de estrutura eletrônica (Hartree-Fock, Möller-Plesset de segunda ordem e DFT, B3LYP) foram efetuados pelo programa Gaussian98 em microcomputadores e estações de trabalho, com o objetivo de elucidar os canais de decomposição unimolecular de éter dietílico em fase gasosa e foram comparados com valores obtidos através de aproximações baseadas na mecânica estatística pela metodologia de Benson. O éter dietílico vem sendo usado como um aditivo para o óleo diesel e combustível alternativo e o conhecimento de suas vias de decomposição é fundamental nestas investigações. Dezesesseis modos primários, do qual, quatro ocorrem através de cisão de ligações simples C-O, C-C, C(1)-H e C(2)-H e doze ocorrendo através de estados de transição cíclicos, os quais eliminam produtos como hidrogênio eteno, acetaldeído, etano, álcool etílico, metil etil éter, metano, alguns carbenos e também di-radicais, foram considerados para a determinação das barreiras de ativação, entalpias de reação, entropias de reação e energia livre de Gibbs de reação. Vias primárias ocorrendo através de cisão de ligação, não reproduziram os valores experimentais para as barreiras de ativação, mas reproduziram de modo significativo, valores da entalpia da reação. Eliminação de eteno e álcool etílico, ocorrendo através de um estado de transição de quatro centros, apresentou a barreira de ativação mais baixa. Acetaldeído e eliminação de etano, ocorrendo através de quatro centros, apresentou barreira significativamente alta, mas por outro lado, a menor entalpia, ligeiramente exotérmica por $-0,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Eliminações 1,2 de metano e carbeno ocorrendo através de três centros, junto com a eliminação 1,1 de hidrogênio e carbeno por três centros, eliminação 2,2 hidrogênio e carbeno por três centros e eliminação 1,4 de hidrogênio, acetaldeído e eteno por seis centros, apresentaram barreiras de ativação relativamente próximas, mostrando que elas são competitivas entre si. Os valores computados dos canais que ocorrem por estados de transição cíclicos foram comparados com os resultados experimentais disponíveis e

discutida a validade desta abordagem computacional para o estudo de reações unimoleculares de multi-canais. Determinação de parâmetros termoquímicos, como calor de formação para espécies radicalares dos canais de decomposição primário e alguns radicais alcóxidos, junto com a estimativa de afinidade eletrônica e protônica (com a abordagem ab initio Gaussian 2 a qual estima energias eletrônicas muito precisas) foram efetuados e seus resultados foram comparados com os valores experimentais disponíveis e valores obtidos através de energias de ligação e da regra de aditividade de Benson.

Summary

Calculations using methods of electronic structure(Hartree-Fock, second order Moller-Plesset and DFT: B3LYP) had been effected through the Gaussian98 program in microcomputers and workstations, with the objective to elucidate the unimolecular decomposition channels of diethyl ether in gaseous phase. These results also had been compared to those obtained by the methodology based in statistical mechanics through Benson's approach. Sixteen primary ways, which, four occur through the break of simple bonds C-O, C-C,C(1)-H, C(2)-H, and twelve occur through cyclical transition states, which eliminate products as hydrogen, ethene,acetaldehyde, ethane, ethyl alcohol, methyl ethyl ether, methane, some carbenes and also diradicals. These products had been considered to the determination of the activation barriers, enthalpies of reaction, entropies of reaction and free energy of Gibbs of reaction. Primary ways occurring through the break of bonds, had not reproduced experimental values for the activation barriers, however they had reproduced in a significant way, values of the enthalpy of the reaction. Elimination of ethene and ethyl alcohol, occurring by a transition state of four centers, presented the lowest activation barrier. Acetaldehyde and ethane elimination occurring through four centers, presented a high significantly barrier, but on the other hand it presented the smallest enthalpy, lightly exothermic above $-0,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Eliminations 1,2 of methane and carbene occurring through three centers, together with the elimination 1,1 of hydrogen and carbene through three centers, elimination 2,2 of hydrogen and carbene through three centers and elimination 1,4 of hydrogen, acetaldehyde and ethene through six centers, had presented relatively next activation barriers, showing that they are competitive among themselves. The computed values of the channels that occur through cyclical transition states had been compared with the available experimental results and the trustworthiness of this computational boarding for the study of unimolecular reactions in multi-channel had been dicussed. Determination of thermochemical parameters, as heat of formation for radicalar species of the

primary channel of decomposition and some alkoxy radicals, together with the estimation of the electronic and protonic affinities, (with the ab initio Gaussian 2 software which estimates very precise electronic energies) and their results had been compared with the available experimental values and with values gotten through bond energies and Benson's additivity rule.

Conteúdo

Introdução.....	1
CAPÍTULO1.....	5
Reação de decomposição do éter dietílico.....	5
Referências Bibliográficas.....	11
CAPÍTULO 2.....	13
Análise termoquímica e cinética da decomposição do éter dietílico através de dados experimentais.....	13
Estimativa do calor de formação de espécies radicalares, participantes da reação de decomposição do éter dietílico, a partir de entalpias de dissociação de ligação homolítica (Método de Pryor).....	19
Estimativa do calor de formação pela regra de aditividade de grupos.....	24
Estimativas de entropias absolutas através de métodos da mecânica estatística.....	27
Modelos de estados de transição para as vias de decomposição primárias do éter dietílico em fase gasosa.....	39
Modelagem da reação de decomposição do éter dietílico.....	48
Referências Bibliográficas.....	61
CAPÍTULO 3.....	63
Detalhes Computacionais.....	63
Resultados.....	65
Discussão.....	105
Referências Bibliográficas.....	135
CAPÍTULO 4.....	138
Estimativa de Parâmetros Termoquímicos em Espécies Radicalares.....	138
Referências Bibliográficas.....	149
CAPÍTULO 5.....	151
Conclusão.....	151
Anexo I.....	153
Curriculum Vitae.....	155

INTRODUÇÃO

A decomposição de éteres em fase gasosa, envolve a competição entre processos radicalares e eliminações moleculares. Em particular, a decomposição do éter dietílico, investigada através de técnicas físico-químicas como pirólise, fotólise no ultravioleta e dissociação multifotônica no infravermelho com laser de CO₂, contribuíram de modo significativo para o estudo de reações unimoleculares e da química de combustão, visto que o composto, tem sido investigado como combustível alternativo e aditivo para combustíveis diesel em veículos automotivos. Em adição a esses mecanismos de decomposição, existe a influência direta deste composto: a) na química atmosférica, como agente poluente (consequência da elevada pressão de vapor do líquido); b) na sua função em largo uso como anestésico e antisséptico em ambientes hospitalares; c) em outras atividades, como um extrator de princípios ativos em fitoquímica e na utilização como solvente.

Os trabalhos experimentais de investigação da decomposição unimolecular do éter dietílico ainda não permitem a elucidação satisfatória do mecanismo de decomposição e seus resultados não são suficientes para a determinação das constantes de velocidade dos canais de decomposição e da reação de decomposição global. Isto leva à busca de outras técnicas complementares para a estimativa de parâmetros cinéticos e termoquímicos, como fatores pré-exponenciais, obtidos através de cálculos da mecânica estatística e pela regra de aditividade de Benson, que são bastante úteis para comparar valores experimentais e estimar a obtenção de alguns valores não conhecidos. Em adição, nos dias atuais, novas técnicas, como a "*química computacional*" são adicionadas às abordagens existentes, visando modelar reações teoricamente.

A química computacional, através das metodologias existentes, simula estruturas e reações químicas numericamente, baseada no todo, ou em parte, nas leis fundamentais da física e permite ao químico estudar

fenômenos químicos efetuando cálculos em computadores em vez de examinar reações e compostos experimentalmente. Alguns métodos podem ser usados para modelar não somente moléculas estáveis, mas também intermediários instáveis e mesmo estados de transição. Desse modo, eles podem fornecer informações sobre moléculas e reações, que são impossíveis de serem obtidos através da observação direta. A "*química computacional*" é por isso, uma área de pesquisa independente e um adjunto vital para os estudos experimentais.

O avanço da tecnologia dos computadores e o aprimoramento dos programas de química quântica vem permitindo que alguns cálculos, impossíveis de serem efetuados há algumas décadas atrás, se tornem cada vez mais rápidos, precisos e confiáveis. Programas de computador, como *Gaussian98*, *HyperChem*, *Spartan*, *GAMESS*, *Mopac*, entre outros, utilizam os métodos de estrutura eletrônica para a obtenção de energias e estruturas moleculares, energias e estruturas de estados de transição, energias de ligação e reação, orbitais moleculares, momentos de dipolo, cargas atômicas e potenciais eletrostáticos, frequências vibracionais, espectro infravermelho e Raman, propriedades de ressonância nuclear magnética, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, propriedades termoquímicas e canais de reações. Vale lembrar, que muitos desses cálculos, para pequenas estruturas moleculares, como H_2 , H_2O , e moléculas com até uma dezena de átomos, podem ser efetuados em microcomputadores com baixa velocidade de processamento, em tempos razoáveis.

Visando obter uma melhor compreensão do mecanismo de decomposição unimolecular do éter dietílico em fase gasosa, o presente estudo tem por objetivo a caracterização estrutural e energética dos canais de decomposição primários, por uma modelagem a partir de dados experimentais e expressões da mecânica estatística caracterizando cinética e termodinamicamente as vias unimoleculares (com metodologias empíricas para a obtenção do calor de formação, entropias absolutas, barreiras de ativação, entre outros), e também constituindo-se na otimização de geometrias, determinação de frequências vibracionais e energias eletrônicas

"single-point" e cálculo da coordenada intrínseca da reação (para o reagente: éter dietílico, estruturas de estados de transição e produtos), usando cálculos de estrutura eletrônica (1) *ab initio*: Hartree-Fock e Moller-Plesset de segunda ordem, e (2) *teoria do funcional de densidade*, como implementados no programa *Gaussian98* em microcomputadores e estações de trabalho.

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No Capítulo 1, é apresentada uma análise do estudo experimental da decomposição do éter dietílico em fase gasosa por diferentes técnicas físico-químicas de investigação e é apresentada uma proposta de canais de decomposição primários, através da cisão da ligação C-O, C-C e C-H e de eliminações moleculares através de estados de transição cíclicos. O Capítulo 2, apresenta uma estimativa dos parâmetros termoquímicos, como entalpias de reação, obtidas através de dados experimentais da literatura, energias de ligação e regra de aditividade de Benson, culminando com uma modelagem da reação de decomposição unimolecular do éter dietílico. Alguns detalhes computacionais sobre o procedimentos e cálculos de estrutura eletrônica usados na investigação da decomposição unimolecular do éter dietílico em fase gasosa e resultados da otimização de geometria, frequências vibracionais, energias eletrônicas "*single point*" de todas as espécies participantes dos canais de decomposição assim como as estimativas de barreiras de ativação e dados termoquímicos (entalpias, entropias e energia livre de Gibbs) são apresentados e discutidos no Capítulo 3. Parâmetros termoquímicos, como calor de formação, afinidade protônica e eletrônica, para espécies radicalares, presentes nas vias de decomposição primárias propostas neste estudo e alguns radicais e ânions alcóxidos através das metodologias *ab initio* Gaussian 2, junto com estimativas obtidas através de energias de ligação e regra de aditividade de Benson, são apresentadas no Capítulo 4. A conclusão deste estudo é apresentada no Capítulo 5 e as referências bibliográficas, são apresentadas no final de cada capítulo. Um anexo com alguns parâmetros geométricos (comprimentos e ângulos de

ligação) de algumas espécies moleculares participantes das vias de dissociação unimolecular do éter dietílico é apresentado após o Capítulo 5.

CAPÍTULO 1

Reações de decomposição do éter dietílico

A utilização de éteres como aditivos para combustíveis, é retratada já no início da década de 50, por Robbins et al. ¹, em estudos na estabilidade e no rendimento de motores de combustão à óleo diesel. O número de cetanas inadequado em combustíveis à diesel produz combustão incompleta, que normalmente resulta na formação de depósitos de carbono e perda da potência do motor. Embora a quantidade de éter misturada, 1,5% em volume total, não tenha mostrado nenhuma eficiência no aumento da octanagem é adequado conhecer as vias primárias de dissociação que possam ser geradas, quando da participação dessa amostra em processos de combustão. Entretanto, vale lembrar que o composto tem sido utilizado, junto com outras substâncias, como aditivo em óleo diesel, como mostram algumas patentes: JP 08034982 (21/07/1994), consistindo de CH_3NO_2 (30-90% em volume), CH_3OH (1-30% em volume) e éteres (incluindo o éter dietílico) ou cetonas (2-45% em volume) ². CN 1161369 (11/01/1997) consistindo de uma mistura de três componentes - (1) de ácido oléico 3-6, isopropanolamina 1-2,5, água 4-8, hidróxido de amônio 2-3,5, etilenoglicol mono butil éter 3-6, *n*-butanol 3-6, querosene 7-12, óleo lubrificante 8-12, éter dietílico 20-40, éter de petróleo 4-6, acetona 6-10, sais de Mn solúveis em óleo 7-12 e polietileno glicol octilfenil éter 0,5-2 em volume, (2) ácido oléico 3-6, água 4-8, hidróxido de amônio 2-3,5, etileno glicol mono butil éter 3-6, *n*-butanol 3-6, querosene 7-12, óleo lubrificante 3-6, éter dietílico 20-40, óleo diesel 7-12, acetona 8-12, sais de Mn solúveis em óleo 7-12 e polietileno glicol octilfenil éter 0,5-2 em volume. (3) é composto de ácido oléico 3-6, etanolamina 1-3,5, hidróxido de amônio 1-3, água 4-8, etileno glicol mono butil éter 3-6, isopropanol 5-8, solvente de nafta 8-13, éter dietílico 25-45, óleo diesel 8-13, alcanos de Ba 7-12 e polietileno glicol octilfenil éter 0,5-2 partes ³. CN 1075497 (25/08/1993) referente ao aditivo para melhorar a ignição de combustíveis dieseis em baixa temperatura, o qual consiste de éter dietílico 52%, éter de petróleo 20%, querosene de

aviação 15%, ácido nítrico iso-propanol éster 10%, opcionalmente com piridina 2%, estabilizante 1% e uma essência 1% . O aditivo é indicado para melhorar a ignição de combustíveis diesel em baixas temperaturas de -20 a -40°C ⁴. A patente US 4682984 (09/02/1983) referente a um aditivo para óleo diesel, o qual melhora a sua combustão quando presente em 0,1 a 10 partes/1000 partes do combustível, consiste de querosene, éter dietílico e um hidrocarboneto aromático tal como xileno ou naftaleno. Quando 1000 partes por volume de combustível diesel e 1 parte por volume de uma mistura consistindo aproximadamente de 9:1:1 de querosene-éter dietílico-xileno foram misturadas ao combustível e testado numa máquina a diesel, resultou num incremento de 5,30% na milhagem do combustível a diesel, comparado com a ausência do aditivo ⁵.

É fundamental para a química de combustão do éter dietílico o entendimento dos processos envolvidos na decomposição e no estudo das reações unimoleculares. A decomposição do éter dietílico é um processo caracterizado pela competição entre reações radicalares e eliminações moleculares. A modelagem dos sistemas reacionais é o principal método para o estabelecimento das regras cinéticas relativas dos processos em competição e na elucidação de possíveis mecanismos das reações.

Estudos realizados com diferentes técnicas físico-químicas, da decomposição de éter dietílico, como a pirólise, a fotólise no ultravioleta e a dissociação multifotônica no infravermelho, apresentam características próprias quando comparadas entre si.

Laidler e McKenney ⁶ e Freeman ⁷⁻¹¹ indicam que na investigação da pirólise do éter dietílico, a 560 e 620°C, são produzidos os seguintes conjuntos de produtos:

A geração de etanol é um processo molecular endotérmico por 16,6 kcal.mol⁻¹ e a altura da barreira estimada como 84 kcal.mol⁻¹. Destacam a reação (1.2) iniciando, possivelmente, pela clivagem da ligação

C-O com altura da barreira de 78 kcal.mol⁻¹, e reações de propagação em cadeia responsáveis pela produção de acetaldeído e etano (1.3 e 1.4):

Em temperaturas em torno de 600°C, o acetaldeído e etano são decompostos em metano, monóxido de carbono, eteno e hidrogênio.

O estudo analítico e cinético da pirólise do éter dietílico em baixa extensão da reação, efetuado por Foucaut e Martin ¹², com temperaturas entre 490-525°C e pressões iniciais de 50-100 Torr, revelou que a pirólise era essencialmente homogênea e que seus produtos (na escala de massas molares crescentes) foram: hidrogênio, metano, monóxido de carbono, etileno, etano, acetaldeído, etanol e *n*-butano e quantidades ínfimas de propano e propeno. A natureza dos produtos não mudou quando a pressão inicial do éter dietílico ou a temperatura da pirólise variou. A partir dos produtos obtidos foram propostas, por ordem de importância, as seguintes estequiometrias:

Processados através de mecanismos radicalares:

em adição a mais algumas reações radicalares:

e com exceção da reação de eliminação molecular para a formação de etanol e parte do eteno:

que ocorre através de um estado de transição de quatro centros, com constante de velocidade molecular

$$k_m = 10^{13 - \frac{62000}{4,57T}} \quad (1.31)$$

e barreira de ativação de 62,2 kcal.mol⁻¹. Aliadas a esses resultados cinéticos, algumas constantes de velocidades foram estimadas para a formação dos produtos da decomposição térmica, através do modelo RRK, e uma estimativa do calor de formação do radical etóxido de -6,6 kcal.mol⁻¹.

Na fotólise do éter dietílico em fase de vapor, por radiação a 184,9 nm, investigada por Mikuni e Takahasi ¹³, com entrada total de $(2,7 \pm 0,2) \times 10^{14}$ fótons.s⁻¹, sendo a molécula de éter etílico irradiada por 30 minutos, os produtos detectados por cromatografia gasosa foram: metano, etano, propano, *n*-butano, etanol, acetaldeído, 2-etoxibutano e 2,3-

dietoxibutano. Com esses resultados obtidos, os possíveis processos destacados, pelos autores, na fotólise do éter dietílico foram:

Estas etapas primárias correspondem às seguintes alturas para as barreiras de ativação (na ordem em que foram descritas): 77,2; 91,0; 91,0; 85,1; 94,2; 99,2; 113; 1 e 84 kcal.mol⁻¹. Considerando que o valor de 1 kcal.mol⁻¹ não representa o valor verdadeiro da energia de ativação, um valor muito baixo e atípico, comparado os valores desta grandeza para as outras etapas unimoleculares, a cisão da ligação C-O e eliminação molecular de etanol e eteno, são os processos mais favoráveis. Mas, o mecanismo explicado para este processo de decomposição é predominantemente radicalar: (1) abstração de hidrogênio do éter dietílico por radicais metil, etil e étoxido, (2) desproporcionamento e combinação entre dois radicais primários e (3) combinação envolvendo radical secundário etoxietil.

Por sua vez, na dissociação multifotônica no infravermelho usando um laser pulsado de CO₂, efetuada por Linnert e Isolani ¹⁴, a amostra irradiada com a linha P (20) de 1046,8 cm⁻¹ e pressões de vapor de éter dietílico de 1-10 Torr, na temperatura ambiente, resultou nos seguintes produtos: monóxido de carbono, metano, eteno, etano, acetaldeído e etanol. Os possíveis processos primários envolvidos na dissociação multifotônica no infravermelho seriam:

Os dados exibidos, mostraram um comportamento diferente daqueles apresentados na pirólise e fotólise no ultravioleta. A reação (1.1), gerando eteno e etanol, é um processo de eliminação molecular que ocorre através de quatro centros, sendo o processo mais favorável, pelo fato do eteno ser o produto dominante, de onde se pode concluir que nas condições do experimento, os processos radiculares como a cisão da ligação C-O e C-C e as eliminações moleculares como a da geração de etanol e eteno através de quatro centros, são competitivas entre si.

Embora as vias de decomposição primárias para o éter dietílico estejam delineadas, o estabelecimento do comportamento cinético relativo aos processos competitivos e a elucidação dos possíveis mecanismos de reações merecem o destaque do uso da modelagem molecular a partir de cálculos da química quântica. O presente trabalho apresenta a estimativa das barreiras de reação de decomposição unimolecular do éter dietílico em fase gasosa, comparando as vias favorecidas cinética e termodinamicamente, usando métodos de estrutura eletrônica e, também, com base em um levantamento de dados experimentais. Dezesesseis etapas de decomposição primárias são relacionadas :

As vias de decomposição primárias ocorrem através de cisões simples (I, III, XV e XVI), cisão C-O, cisão C-C, cisão C(1)-H e cisão C(2)-H, respectivamente e as demais ocorrem através de cisões complexas envolvendo estados de transição rígidos de três centros (VI, VIII, X, XI), quatro centros (II, V, VII), cinco centros (XIX e XIII), seis centros (XII) e sete centros (IV(possivelmente) e XIV).

Referências Bibliográficas:

- ¹ ROBBINS, W. E.; AUDETTE, R. R.; REYNOLDS, N. E.; *III*, *SAE Quart. Trans.*, **5**, 404-418, 1951.
- ² HOSOGAI, D; TSUBOI, K; ITO, T., *Jpn KoKai Tokkyo Koho* (1996), 6 p., JP 08034982 A2 19960206.
- ³ HE, W.; JUN, Y.; *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu* (1997) 5p., CN 1161369 A 19971008.
- ⁴ HE, W.; JUN, Y., *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu* (1993) 5p., CN 1075497 A 19930825.
- ⁵ EPLER, A. H., 3p., US 4682984 A 19870728 .
- ⁶ LAIDLER, K. J.; MCKENNEY, D.; *Proc R Soc Lon Ser-A* , **278**, 517-526, 1964.
- ⁷ DANBY, C. J.; FREEMAN, G. R., *Proc R Soc Lon Ser-A*, **245**, 40-48, 1958.
- ⁸ FREEMAN, G.; R., *Proc. R. Soc. Lon Ser-A*, **245**, 49-67, 1958.
- ⁹ FREEMAN, G. R., *Proc R Soc Lon Ser-A*, **245**, 75-83, 1958.
- ¹⁰ FREEMAN, G. R.; DANBY, C. J., *Proc R Soc Lon Ser-A*, **245**, 68-74, 1958.

- ¹¹ FREEMAN, G. R., DANBY, C. J., HINSHELWOOD, C., *Proc R Soc Lon Ser-A*, **245**, 28-39, 1958.
- ¹² FOUCAUT, J. F.; MARTIN, R., *J. Chim. Phys. Phys. - Chim. Biol.*, **75**, 132-144, 1978.
- ¹³ MIKUNI, H. ; TAKAHASI, M., *J. Photochem.*, **16**, 179-192, 1981.
- ¹⁴ LINNERT, H. V.; ISOLANI, P. C., *An. Acad. bras. Ci.*, **57**, 401-407, 1985.

CAPÍTULO 2

Análise termoquímica e cinética da decomposição do éter dietílico através de dados experimentais

No Capítulo 1, foi proposto que a decomposição do éter dietílico em fase gasosa, se processa através de dezesseis vias primárias:

através de cisões simples (I, III, XV e XVI), cisão C-O, cisão C-C, cisão C(1)-H e cisão C(2)-H, respectivamente e as demais por cisões complexas envolvendo estados de transição rígidos de três centros (vias VI, VIII, X e

XI), quatro centros (vias II, V e VII), cinco centros (IX e XIII), seis centros (via XII) e sete centros (via IV - possivelmente - e XIV).

Para a caracterização termodinâmica das vias unimoleculares, foi efetuada uma coleta de dados (calor de formação, entropia e energia livre de Gibbs) para o éter dietílico nas suas conformações C_1 e C_{2v} junto com vinte estruturas moleculares de produtos (neutros e radicais) em fontes como NIST¹, CRC - Handbook of Chemistry and Physics² e no Journal of Physical Chemistry Reference Data³. É importante ressaltar que o mecanismo proposto envolve muitos radicais e a literatura não apresenta dados termoquímicos para a maioria das espécies presentes neste estudo. Artifícios para a obtenção do calor de formação através de energias de dissociação de ligação⁴⁻⁶ auxiliam muito na obtenção destas grandezas em espécies radicalares. Outro exemplo é o trabalho de Blansky e Elleson⁷ demonstrando a aplicação de dados experimentais para a obtenção de calores de formação de radicais orgânicos e da entalpia de ligação de mais de cem moléculas orgânicas representativas, o que reforça a importância do uso da metodologia empregada neste capítulo. Por sua vez, a regra da aditividade de Benson⁸ na estimativa de calores de formação para espécies radicalares usando as considerações de rotações impedidas, correções de simetria e métodos da mecânica estatística, permite também a obtenção das entropias absolutas para espécies desta natureza. Assim, a energia livre de Gibbs, um parâmetro termoquímico importante para o estudo de reações químicas, pode ser estimado através da relação $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (considerando a temperatura de 298,15 K e pressão de 1 bar), combinando os calores de formação, estimados pelas energias de dissociação de ligação, pela regra de aditividade de grupos e pelas variações de entropias das reações que contêm as espécies de interesse obtidas conforme o procedimento descrito por Benson.

A *Tabela 2.1* apresenta as espécies envolvidas no mecanismo proposto para as etapas da decomposição de éter dietílico em fase gasosa. Esta tabela contém informações simples, como fórmula química, nome, massa molar e número de registro da substância no Chemical Abstracts.

Convém ressaltar que algumas espécies radicalares propostas neste estudo, ainda não apresentam número de registro no Chemical Abstracts.

O presente estudo tem por objetivo caracterizar estrutural e energeticamente as vias de dissociação primárias do éter dietílico em fase gasosa. Deste modo, são necessários dados das estruturas (comprimentos e ângulos de ligação, simetria, conformações, etc) e dados termoquímicos, como calor de formação, entropia absoluta e energia livre de Gibbs, de todas as espécies presentes nas vias primárias, o que não é comum para estruturas de estados de transição. Nas *Tabelas 2.2 e 2.3* são mostrados os dados termoquímicos disponíveis das espécies envolvidas no presente trabalho.

Tabela 2.1 Espécies participantes das reações unimoleculares

Fórmula	Nome	Massa molar	Cas Reg Number
$\cdot\text{H}$	hidrogênio atômico	1,01	12385-13-6
H_2	hidrogênio	2,02	1333-74-0
$\cdot\text{CH}_2$	metileno	14,02	2465-56-0
$\cdot\text{CH}_3$	metil	15,03	2229-56-0
CH_4	metano	16,04	74-28-8
H_2O	água	18,02	77-32-18-5
C_2H_4	eteno	28,04	74-85-1
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	etil	29,05	2025-56-1
C_2H_6	etano	30,06	74-84-0
CH_3CHO	acetaldeído	44,05	75-07-0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$	etóxi	46,06	2154-50-9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	etanol	58,06	64-17-5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot$	metilidino etóxi	58,06	-
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$	-	5,07	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\cdot$	metileno etóxi	60,08	17030-76-1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	metil etil éter	72,08	540-92-2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2$	vinil etil éter	72,08	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}\cdot$	vinil etóxi	72,08	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\cdot\text{CH}_3$	-	72,08	-
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	-	72,08	-
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	-	72,08	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	etileno etóxi	73,09	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	-	73,09	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	éter dietílico	74,10	60-29-7

Tabela 2.2 Dados termoquímicos obtidos no NIST^{1 (a)}

Fórmula	$\Delta_f H^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\cdot \text{H}$	+52,103	27,419
H_2	0,00	31,233
$\cdot \text{CH}_2$	+92,349	46,350
$\cdot \text{CH}_3$	+34,821	46,408
CH_4	-17,89	44,515
H_2O	-57,779	45,1326
C_2H_4	+12,54	52,419
$\cdot \text{C}_2\text{H}_5$	+28,4	*
C_2H_6	-20,04	*
CH_3CHO	-40,80	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$	*	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-56,23	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot$	*	*
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$	*	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\cdot$	*	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	-51,73	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2$	-33,50	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}\cdot$	*	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\cdot\text{CH}_3$	*	*
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	*	*
$\cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	*	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	*	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	*	*
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	-60,40	81,79

^(a)T = 298,15 K ; * não encontrados nesta fonte.

Tabela 2.3 Dados termoquímicos obtidos no CRC e Journal of Physical and Chemical Reference Data ^(a)

Fórmula	$\Delta_f H^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}$ ^(b)	$S^\circ / \text{cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ^(c)	$\Delta_f G^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}$ ^(b)
H	+52,10	27,41	+48,59
H ₂	0,00	31,233	0,00
:CH ₂	+92,31	46,350	+89,13
·CH ₃	+34,82	46,41	+35,35
CH ₄	-17,89	44,515	-12,14
H ₂ O	-57,79	45,12	-45,12
C ₂ H ₄	+12,54	52,419	+16,35
·C ₂ H ₅	+28,4	-	-
C ₂ H ₆	-20,04	54,76	-7,84
CH ₃ CHO	-39,70	63,19	-31,88
C ₂ H ₅ O·	-4,1	-	-
C ₂ H ₅ OH	-56,23	-	-
C ₂ H ₅ OCH:	-	-	-
CH ₃ CH·OCH ₂ ·	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ ·	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₃	-51,73	72,24	-
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-33,50	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-	-	-
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-	-	-
CH ₃ CH·OCH·CH ₃	-	-	-
·CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ ·	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ ·	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH·CH ₃	-	-	-
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	-60,40	81,79	-28,13

^(a)T = 298,15 K

^(b) $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$ originalmente em kJ.mol^{-1} , convertido para kcal.mol^{-1} pela divisão por 4,184 - ^(c) S° originalmente em $\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, convertido em $\text{cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ pela divisão por 4,184

- Espaços em branco valores não encontrados nessas fontes

2.1 Estimativa do calor de formação de espécies radicalares, participantes da reação de decomposição do éter dietílico, a partir de entalpias de dissociação de ligação homolítica (Método de Pryor).

Foi citado anteriormente que muitas espécies radicalares não apresentam dados termoquímicos disponíveis. No presente estudo, somente espécies radicalares como $\cdot\text{CH}_2$ (metileno), $\cdot\text{CH}_3$ (metil) e $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (etil) tem valores termoquímicos disponíveis na literatura, enquanto que para todas as outras, listadas abaixo, não há dados disponíveis:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$	etóxi
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot$	metilidinoetóxi
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\cdot$	metilenoetóxi
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}\cdot$	viniletóxi
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\cdot\text{CH}_3$	-
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	-
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	etilenoetóxi
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	-

Um modo de obter os resultados termoquímicos necessários é apresentado neste trabalho com base na técnica de Pryor⁴. Para isso são usados os dados contidos na *Tabela 2.4*, onde estão relacionados os valores de entalpia de dissociação de ligação homolítica⁵ de diversas ligações químicas, envolvendo diferentes tipos de átomos e grupos químicos. Nesta técnica obtida por Pryor, a energia da reação de dissociação da ligação, D (a qual se refere à energia necessária para romper determinada ligação numa determinada molécula), é igual à entalpia da reação de dissociação, ΔH° (a energia média da ligação)

A seguir são apresentados cada um dos cálculos com suas peculiaridades:

1) Baseando-se na entalpia de dissociação da ligação C-H em um carbono primário, cujo valor é de 105 kcal.mol⁻¹

(obtido da *Tabela 2.4 Alquil-H*) e nos valores do calor de formação padrão do metil etil éter (C₂H₅OCH₃) e hidrogênio atômico

$$(\cdot\text{H})\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3) = -51,73 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,103 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

o calor de formação calculado para o radical C₂H₅OCH₂· é de 1,2 kcal.mol⁻¹.

Tabela 2.4 Entalpias de dissociação de ligação homolítica, kcal.mol⁻¹

Alquil-H		HX		CX Primário	
Me-H	105	H-F	135	Et-F	107
Et-H	98	H-Cl	103	Et-Cl	80
ⁱ Pr-H	95	H-Br	87	Et-Br	68
^t Bu-H	93	H-I	71	Et-I	53
C-C		H-OH	119	Et-OH	92
Me-Me 90		H-NH ₂	107	Et-NEt ₂	77
Et-Me	86	H-H	104	Me-CN	122
Et-Et	82	H-CN	124	C-O	
^t Bu- ^t Bu	72	H-Oac	106	Me-OH	92
Ac-Me	77	H-OMe	104	Me-OMe	83
Alqueno/Alquino		H-SH	91	CH ₂ =O	175
H ₂ C=CH ₂	171	H-CF ₃	106	CH ₂ =O, pi	90
H ₂ C=CH ₂ , pi	65	H-CCl ₃	96	Tioacetal	65
HC≡CH	230	H-SPh	82	Oxidantes	
RCC-H 131		H-CH ₂ CN	86	HO-OH	51
RCH=CH-H	110	H-CH(CH ₃)OR	131	^t BuO-O ^t Bu	38
H ₂ C=CH ₂ -Cl	88	Me-H	105	HO-Br	56
Alil-H	86	Et-H	98	Cl-Cl	58
Alil-Cl	69	ⁱ Pr-H	95	Br-Br	46
Aril		^t Bu-H	93	I-I	36
Ph-NH ₂	102	PhO-H	86	MeNH-NHMe	39
Ph-CH ₃	101	RCC-H	131	MeS-SMe	60
Ph-H	111	RCH=CH-H	110	Silano/Estanano	
Ph-F	126	Bn-H	88	TMS-F	135
Ph-Cl	96	Ac-H	88	Bu ₃ Si-H	76
Ph-Br	81	Ciclopropano-H	109	TMS-OH	108
Ph-I	65	Bu ₃ Si-H	76	TMS-CH ₃	102
Bn-H	88	Bu ₃ Sn-H	74	Bu ₃ Sn-H	74

Sabendo-se que a segunda dissociação da ligação C-H no mesmo átomo de carbono, não é igual a $105 \text{ kcal.mol}^{-1}$, para a estimativa do calor de formação do radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot$, com a mesma técnica, uma consideração é efetuada baseada no calor de formação do radical metileno, $\cdot\text{CH}_2$:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_4) = -17,89 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{CH}_3) = +34,82 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta H^\circ = 104,81 \text{ kcal.mol}^{-1} \approx 105 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{CH}_3) = +34,82 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{CH}_2) = +92,35 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta H^\circ = 109,63 \text{ kcal.mol}^{-1} \approx 110 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

há uma diferença de $4,82 \text{ kcal.mol}^{-1} \approx 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ na segunda dissociação da ligação C-H e esta pode ser acrescentada na entalpia de dissociação C-H e seu valor passa a $\Delta H^\circ = 110 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Deste modo,

$$\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\cdot) = 1,2 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{resultado estimado})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\text{logo o calor de formação para o radical } \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot = +56,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

2) Para estimar o calor de formação do diradical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$, dois esquemas de reações foram propostos:

A primeira dissociação da ligação C-H é baseada no carbono secundário do propano $\text{CH}_3\text{CH}---\text{HCH}_3$, de 95 kcal.mol^{-1} , o que determina o calor de formação para o radical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$ de $-8,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. O valor da segunda dissociação da ligação C-H de $105 \text{ kcal.mol}^{-1}$ é baseado na cisão da ligação

C-H no metano, considerando que a segunda ligação não sofre influência da primeira. Deste modo, o calor de formação para o diradical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$ é

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_3) = -8,8 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (resultado estimado)}$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.2)}$$

$$\Delta H^\circ = 105 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (reação II, obtido da Tabela 2.4)}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot) = +44,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

3) Para estimar o calor de formação do carbeno $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH:}$, dois esquemas de reações foram propostos:

Utilizando-se dos valores de calor de formação do éter dietílico e hidrogênio atômico:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3) = -60,40 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.2)}$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.2)}$$

o calor de formação para o radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$ pode ser estimado como:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot) = -7,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

e o calor de formação do carbeno $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH:}$ é

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH:}) = +51,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

4) Para estimar o calor de formação do carbeno $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC:CH}_3$, dois esquemas de reações foram propostos:

Utilizando-se dos valores de calor de formação do éter dietílico e hidrogênio atômico:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3) = -60,40 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.2)}$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.2)}$$

o calor de formação para o radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$ pode ser estimado como:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot) = -17,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

e o calor de formação do carbeno $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC:CH}_3$:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot) = +30,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

5) Para estimar o calor de formação do diradical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$, dois esquemas de reações foram propostos:

A partir dos valores de calor de formação do éter dietílico e hidrogênio atômico:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3) = -60,40 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

o calor de formação para o radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$ pode ser estimado como:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot) = -17,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

e o calor de formação do diradical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3) = +25,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

6) Para estimar o calor de formação do diradical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$, dois esquemas de reações foram propostos:

Dos valores de calor de formação do éter dietílico e hidrogênio atômico:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3) = -60,40 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{H}) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

o calor de formação para o radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$ pode ser estimado como:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot) = -7,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

e o calor de formação do diradical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$:

$$\Delta_f H^\circ (\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot) = +45,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

7) Para estimar o calor de formação do radical etóxi, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$, a reação envolvida é baseada na dissociação da ligação O-H no álcool etílico (etanol):

Utilizando-se dos valores de calor de formação do álcool etílico e hidrogênio atômico:

$$\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -56,24 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}^\bullet) = +52,10 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{obtido da Tabela 2.2})$$

o calor de formação para o radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet$ pode ser estimado como:

$$\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet) = -4,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

O recente trabalho de Blanksby e Ellison⁷, o qual efetua uma compilação de energias de ligação confiáveis de moléculas orgânicas, baseadas num conjunto de experimentos avaliados criticamente, mostra como os dados experimentais podem ser aplicados na obtenção do calor de formação de radicais orgânicos, é um bom indicativo do procedimento usado nesse trabalho para a metodologia da estimativa do calor de formação dos radicais investigados a partir das energias de ligação.

A seguir é mostrada a estimativa dos parâmetros termoquímicos pela regra de aditividade de Benson.

2.2 Estimativa do calor de formação pela regra de aditividade de grupos

A regra de aditividade de Benson⁸, é muito útil para estimativa do calor de formação de radicais mas, como visto nas estimativas desta grandeza utilizando entalpias de dissociação de ligação homolítica, devem ser feitas considerações para utilização desta regra, levando em conta a gama de dados apresentados e se estes se ajustam às características das espécies químicas em estudo. A seguir, são apresentados valores de grupos ($\Delta_f H^\circ$, S° e C_p° , nas unidades, kcal.mol^{-1} , $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivamente) mais apropriados para esta investigação. As Tabelas 2.5, 2.6 e 2.7, mostram

alguns grupos e suas respectivas contribuições termoquímicas pela regra de aditividade.

Tabela 2.5 Hidrocarbonetos

Grupo	$\Delta_f H^\circ$	S°	C_p°					
			300K	400K	500K	600K	800K	1000K
C-(H) ₃ (C)	-10,20	30,4	16,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C-(H) ₂ (C) ₂	-4,93	9,42	5,50	6,95	8,25	9,35	11,07	12,34
C-(H)(C) ₃	-1,90	-12,0	4,54	6,00	7,17	8,05	9,31	10,05
C-(C) ₄	0,50	-35,10	4,37	6,13	7,36	8,12	8,77	8,76

Tabela 2.6 Compostos contendo oxigênio

Grupo	$\Delta_f H^\circ$	S°	C_p°					
			300K	400K	500K	600K	800K	1000K
O(C) ₂	-23,20	8,68	3,4	3,7	3,8	4,4	4,6	-
C(H) ₂ O(C)	-8,1	9,8	4,99	6,85	8,30	9,43	11,11	-

Tabela 2.7 Radicais livres

Grupo	$\Delta_f H^\circ$	S°	C_p°					
			300K	400K	500K	600K	800K	1000K
·C-(C)(H) ₂	35,82	30,7	5,99	7,24	8,29	9,13	10,44	11,47
·C-(C) ₂ (H)	37,45	10,74	5,16	6,11	6,82	7,37	8,26	8,84
·C-(C) ₃	38,00	-10,8	4,06	4,92	5,42	5,75	6,27	6,35
C-(C·)(H) ₃	-10,1	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C-(C·)(C) ₂ (H)	-4,95	9,42	5,50	6,95	8,25	9,35	11,07	12,34
C-(C·)(C) ₃	-1,90	-12,1	4,54	6,00	7,17	8,05	9,31	10,05
C-(C·)(C) ₂ (H) ₂	1,50	-35,1	4,37	6,13	7,36	8,12	8,77	8,76
C-(O·)(C)(H) ₂	6,1	36,4	7,9	9,8	10,8	12,8	15,0	16,4
C-(O·)(C) ₂ (H)	7,8	14,7	7,7	9,5	10,6	12,1	13,7	14,5
C-(O·)(C) ₃	8,6	-7,5	7,2	9,1	9,8	11,1	12,1	12,3

Unidades: $\Delta_f H^\circ$, kcal.mol⁻¹; S° , cal.mol⁻¹.K⁻¹; C_p° , cal.mol⁻¹.K⁻¹;

Através da regra de aditividade de Benson, é possível, estimar o calor de formação das espécies:

$$[\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})] \quad -10,20 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.5)}$$

$$[\text{C}-(\text{O}^\cdot)(\text{C})(\text{H})_2] \quad 6,1 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.7)}$$

somando-se as contribuições dos grupos, obtém-se

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\cdot) = -4,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

A entropia absoluta para o radical etóxi pode ser estimada rudemente como a contribuição da entropia de cada grupo pertencente a esta espécie química, desprezando-se as contribuições de rotações impedidas, simetria, etc.

$$[\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})] \quad 30,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.5)}$$

$$[\text{C}-(\text{O}^\cdot)(\text{C})(\text{H})_2] \quad 36,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (obtido da Tabela 2.7)}$$

somando-se as contribuições dos grupos, obtém-se

$$S^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\cdot) = 66,8 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$[\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})] \quad -10,20 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{(obtido da Tabela 2.5)}$$

$$[\text{O}-(\text{C})_2] \quad -23,2 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{(obtido da Tabela 2.6)}$$

$$[\text{C}-(\text{H})_2(\text{O})(\text{C})] \quad -8,1 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{(obtido da Tabela 2.6)}$$

$$[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2] \quad +35,82 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{(obtido da Tabela 2.7)}$$

$$[\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})] \quad -10,20 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{(obtido da Tabela 2.5)}$$

$$[\text{C}-(\text{O}^\cdot)(\text{C})(\text{H})_2] \quad 6,1 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{(obtido da Tabela 2.7)}$$

somando-se as contribuições dos grupos, obtém-se

$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2^\cdot) = -13,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

A entropia absoluta para o radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2^\cdot$, não pode ser estimada como a contribuição da entropia de cada grupo pertencente a esta espécie química, sem considerar as contribuições das rotações impedidas, simetria, etc. A desconsideração destas contribuições produz um erro muito acentuado. Assim sendo, entropias absolutas para outras espécies participantes da reação de decomposição do éter dietílico serão efetuadas com um procedimento descrito mais adiante.

as outras espécies radicalares, como $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$, são difíceis de estimar em consequência de não se conseguir adequar os grupos da espécie aos apresentados pela regra de aditividade de Benson, considerando-se desta forma, somente os valores de calor de formação obtidos através de entalpias de dissociação de ligação.

Foi mostrado por Benson⁸, que S° pode ser estimado com precisão suficiente usando-se de frequências características para os graus de liberdade individuais internos, reconhecendo que os dados da estrutura molecular pertinentes necessários no cálculo das contribuições de outros graus de liberdade sejam conhecidos. A confiabilidade da estimativa é aumentada pelo fato de que as contribuições dos graus de liberdade vibracionais são relativamente pequenas em moléculas onde não estão envolvidas rotações internas impedidas. A expressão para estimativa da entropia absoluta das espécies participantes das vias de decomposição unimolecular do éter dietílico foram calculadas usando as seguintes equações da mecânica estatística, obtidas de Blinder⁹

$$S_{\text{trans}}^\circ = R(1,5 \ln(M) + 2,5 \ln(T)) - 2,315$$

$$S_{\text{rot}}^\circ = 4,5756 \times \log \left[\frac{I \times T \times 10^{40}}{\sigma} \right] + 0,1791 \text{ (moléculas diatômicas e poliatômicas lineares)}$$

$$S_{\text{rot}}^\circ = 2,2878 \times \log(I_A I_B I_C \times 10^{120}) + 6,8634 \times \log(T) - 4,5756 \times \log(\sigma) - 6,8986 \text{ (moléculas poliatômicas não-lineares)}$$

$$S^{\circ}_{\text{vib}} = R \left[\frac{U}{e^U - 1} - \ln(1 - e^{-U}) \right]$$

$$S^{\circ}_{\text{elet}} = R \ln g_0,$$

onde S°_{trans} é a contribuição da entropia translacional (expressão simplificada da equação de Sackur-Tetrode para a entropia de um gás ideal), R é a constante dos gases = 1,987 cal.mol⁻¹.K⁻¹, T é a temperatura absoluta em graus Kelvin = K; S°_{rot} é a contribuição rotacional para a entropia, I é o momento de inércia de uma molécula linear, $I_A I_B I_C$ é o produto dos três principais momentos de inércia para uma molécula não-linear, σ é o número de simetria externa; S°_{vib} é a contribuição vibracional da entropia e $U = \frac{h\nu}{kT}$, onde ν é a frequência vibracional atribuída ao grau de liberdade interno, h é a constante de Planck (6,626x10⁻³⁴ Js), k é a constante de Boltzmann (1,381x10⁻²³ JK⁻¹) e S°_{elet} é a contribuição eletrônica da entropia, onde g_0 = degenerescência do estado fundamental (expressão modificada da equação de Boltzmann para a entropia, $S = k \ln W$, onde W é o número de estados distinguíveis). O produto $I_A I_B I_C$ foi calculado através do método de Hirschfelder¹⁰ a partir das massas e coordenadas cartesianas dos átomos que compõem a espécie química sob investigação. O método de Hirschfelder para o cálculo de momentos de inércia foi baseado no trabalho de Bryce L. Crawford¹¹, o qual fornece um modo simples para calcular os principais momentos de inércia para moléculas complicadas nas quais as direções dos eixos principais não são aparentes. O produto $I_A I_B I_C$ é dado pelo determinante do díade momental:

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix}$$

onde

$$A = \sum_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} (\sum_i m_i y_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum_i m_i z_i)^2$$

$$B = \sum_i (x_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum_i m_i z_i)^2$$

$$C = \sum_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum_i m_i y_i)^2$$

$$D = \sum_i m_i x_i y_i - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i) (\sum_i m_i y_i)$$

$$E = \sum_i m_i x_i z_i - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i) (\sum_i m_i z_i)$$

$$F = \sum_i m_i y_i z_i - \frac{1}{M} (\sum_i m_i y_i) (\sum_i m_i z_i)$$

onde m_i é a massa e x_i , y_i e z_i são as coordenadas do i -ésimo átomo.

$M = \sum_i m_i$, é a massa da molécula.

Contribuições da entropia relacionadas às rotações internas impedidas, foram calculadas através dos valores tabelados por Benson⁸.

Embora bastante trabalhoso, entropias absolutas, em princípio, podem ser estimadas para qualquer estrutura molecular participante da decomposição unimolecular do éter dietílico, utilizando a abordagem discutida (alguns parâmetros geométricos das vias citadas neste trabalho estão no anexo I, no final da tese). Por exemplo, para o hidrogênio atômico, $\cdot\text{H}$ não há contribuição vibracional (graus de liberdade vibracional = 0) considerando somente as contribuições da entropia translacional e entropia eletrônica ,(dois estados distinguíveis, spin alto ou spin baixo, dublete, onde $g_0 = 2$)

$$S_{\text{trans}}^{\circ} = R(1,5 \ln M + 2,5 \ln T) - 2,315$$

$$M = 1,00797 \text{ g.mol}^{-1} ; T = 298,15 \text{ K}$$

$$S_{\text{trans}}^{\circ} = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} (1,5 \ln 1,00797 + 2,5 \ln 298,15) - 2,315$$

$$S_{\text{trans}}^{\circ} = 26,01 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$S_{\text{rot}}^{\circ} = 0$$

$$S_{\text{vib}}^{\circ} = 0$$

$$S_{\text{elet}}^{\circ} = R \ln g_0 = 1,987 \times \ln 2 = 1,38 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$S^{\circ} = 26,01 + 0 + 0 + 1,38 = 27,39 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

O valor encontrado na literatura para a entropia absoluta do átomo de hidrogênio é de $27,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Para o radical metileno, $\cdot\text{CH}_2$, (utilizando

$M = 14,03 \text{ g.mol}^{-1}$; distância da ligação C-H de $1,078 \text{ \AA}$ e ângulo HCH de 130° (dados obtidos da referência 2); simetria $C_{2v} \rightarrow \sigma = 2$; 2 frequências de estiramento C-H 3100 cm^{-1} e uma frequência de deformação H C H de 1450 cm^{-1} (frequências obtidas da referência 8, Tabela A.13, página 300-302). A entropia absoluta para o radical metileno, pode ser estimada utilizando os dados listados para esse radical. O produto dos principais momentos de inércia $I_A I_B I_C$, é calculado com os dados fornecidos da literatura para comprimento e ângulos de ligação e seu grupo pontual, encontrando desta forma suas coordenadas cartesianas e usando o método de Hirschfelder para este cálculo. A representação do radical metileno no espaço é dada na Figura 2.1.

Figura 2.1 Representação do radical metileno no plano yz

Na representação espacial do radical metileno, o átomo de carbono está situado na origem do sistema de coordenadas cartesianas, isto é, $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$ ou $(0,0000 \quad 0,0000 \quad 0,0000)$; o átomo de hidrogênio localizado à esquerda do átomo de carbono, projeta no eixo z um valor de $1,078 \times \cos 65^\circ = 0,4556$ (o eixo z divide o ângulo de 130° em duas partes iguais) e no eixo y um valor de $1,078 \times \sin 65^\circ = 0,9770$. Com esses valores as coordenadas cartesianas do radical metileno são:

		x	y	z
12	C	0,0000	0,0000	0,0000

1	H	0,0000	-0,9770	-0,4556
1	H	0,0000	0,9770	-0,4556

Aplicando o método de Hirschfelder, obtém-se

$$A = 2,363335$$

$$B = 0,393956$$

$$C = 1,909058$$

$$D = 0$$

$$E = 0$$

$$F = 0$$

Substituindo esses valores no determinante do díade momental, o valor do produto em unidades atômicas é:

$$I_A I_B I_C = 1,777 \text{ a.u.}$$

ou

$$I_A I_B I_C = 8,1304 \times 10^{-120} \text{ g}^3 \cdot \text{cm}^6 \text{ em unidades cgs}$$

A 298,15 K, a contribuição translacional para a entropia do radical metileno é

$$S_{\text{trans}}^0 = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (1,5 \ln 14,03 + 2,5 \ln 298,15) - 2,315$$

$$S_{\text{trans}}^0 = 33,86 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Para a contribuição rotacional da entropia do radical metileno tem-se:

$$S_{\text{rot}}^0 = 2,2878 \log (8,1304 \times 10^{-120} \times 10^{120}) + 6,8634 \log 298,15 - 4,5756 \log 2 - 6,8986$$

$$S_{\text{rot}}^0 = 10,80 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Para a contribuição vibracional da entropia do radical metileno tem-se:

$$S_{\text{vib}}^0 = R \left[\frac{U}{e^U - 1} - \ln(1 - e^{-U}) \right], U = \frac{h\nu}{kT},$$

- (dois) estiramentos C-H, 3100 cm^{-1} (logo multiplicar o resultado de S_{vib}° por dois)

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js};$$

$$\nu = 3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} \times 3100 \text{ cm}^{-1} = 9,3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$U = 15,4455$, $S_{\text{vib}}^{\circ} = 0$, a contribuição para a entropia vibracional desta frequência é zero.

- (uma) deformação H C H, 1450 cm^{-1}

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js};$$

$$\nu = 3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} \times 3100 \text{ cm}^{-1} = 9,3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$e = 2,718282$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$U = 7,000$, $S_{\text{vib}}^{\circ} = 0,01 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, a contribuição para a entropia vibracional desta frequência pode ser desprezada. Logo,

$$S_{\text{vib}}^{\circ} = 0$$

O radical :CH_2 , tem dois elétrons do átomo de carbono desemparelhados; logo, apresenta dois estados distinguíveis para o spin desses elétrons: singlete ($\uparrow\downarrow$ ou $\downarrow\uparrow$), $g_0 = 1$, e triplete, ($\uparrow\uparrow$), ($\downarrow\downarrow$) e ($\uparrow\downarrow$ ou $\downarrow\uparrow$) $g_0 = 3$, logo $S_{\text{elet}}^{\circ} = R \ln g_0 = 1,987 \times \ln 1 = 0$ (:CH_2 singlete) e $S_{\text{elet}}^{\circ} = R \ln g_0 = 1,987 \times \ln 3 = 2,18 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (:CH_2 triplete), como não existem rotações impedidas no radical metileno, a sua entropia absoluta é $S^{\circ} = S_{\text{trans}}^{\circ} + S_{\text{rot}}^{\circ} + S_{\text{vib}}^{\circ} + S_{\text{elet}}^{\circ} = 33,86 + 10,80 + 0 + 0 = 44,66 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. (para :CH_2 singlete) e $S^{\circ} = 33,86 + 10,80 + 0 + 2,18 = 46,84 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. O valor experimental obtido do NIST para a entropia do radical metileno é de $46,35 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, apresentando uma diferença de $0,49 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ em relação ao :CH_2 triplete.

Os valores encontrados da entropia absoluta para o hidrogênio atômico e para o radical metileno, sugerem que esta abordagem, possivelmente, apresenta um desvio médio baixo em relação aos valores experimentais, inclusive para espécies com um maior número de átomos. O

procedimento para o radical metileno também será usado para as outras estruturas participantes do mecanismo de reação de decomposição unimolecular do éter dietílico, incluindo aquelas que têm suas entropias já tabeladas na literatura. No exemplo a seguir, o cálculo da entropia do acetaldeído, ilustra a contribuição da rotação impedida do grupo metil na molécula.

- massa molar: $44,05 \text{ g.mol}^{-1}$ - $S^{\circ}_{\text{trans}} = 37,27 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- produto dos principais momentos de inércia $I_A I_B I_C$ (calculado pelo método de Hirschfelder):
 $I_A I_B I_C = 1,1829 \times 10^{-115} \text{ g}^3.\text{cm}^6$ - $S^{\circ}_{\text{rot}} = 21,69 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- frequências vibracionais atribuídas: (obtidas da referência 7, Tabela A.13, página 300-302)
 - estiramento C-H, 3100 cm^{-1} (4)
 - estiramento C-C, 1000 cm^{-1} (1)
 - estiramento C=O, 1700 cm^{-1} (1)
 - deformação HCH, 1450 cm^{-1} (4)
 - deformação HCC, 1150 cm^{-1} (4)
 - deformação CCO, 400 cm^{-1} (1) $S^{\circ}_{\text{vib}} = 1,29 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Dados para contribuição da rotação impedida
 - Barreira de torsão para a rotação, V, $\text{CH}_3\text{--CHO}$, $V = 1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$
 - Momento de inércia reduzido do $\cdot\text{CH}_3 = 3,0$ (unidades atômicas)
 - Simetria da rotação do $\cdot\text{CH}_3$, $\sigma = 3$
 - Função de partição rotacional para $\cdot\text{CH}_3 \Rightarrow Q_r = 3,7$
 - $S^{\circ}_{f(\text{int})} = 5,8 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ($S^{\circ}_{f(\text{int})}$ = entropia intrínseca da rotação livre)
 - $S^{\circ}_{f(\text{int})} = S^{\circ}_f + R \ln \sigma \Rightarrow S^{\circ}_f = 3,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 - (S°_f = entropia da rotação livre)

$$\frac{V}{RT} = 2,0 \text{ e } \frac{1}{Q_f} = 0,27$$

A Tabela A.20, da página 307 da referência 7, apresenta o decréscimo na entropia de um rotor livre como função da altura da barreira (V), temperatura (T , Kelvin) e função de partição, Q_f . A Tabela 2.5, contém os dados da referência 7.

Tabela 2.8 Decréscimo na Entropia do Rotor Livre como Função da Altura da Barreira (V), Temperatura (T , Kelvin) e Função de Partição, Q_f

$\frac{V}{RT}$	$\frac{1}{Q_f}$		
	0,0	0,2	0,4
0,0	0,0	0,0	0,0
1,0	0,1	0,1	0,1
2,0	0,4	0,4	0,4
3,0	0,8	0,8	0,7
4,0	1,1	1,1	1,0
5,0	1,4	1,4	1,2
6,0	1,7	1,6	1,4
8,0	2,0	2,0	1,7
10,0	2,3	2,2	1,9
15,0	2,7	2,6	2,2
20,0	3,1	2,9	2,4

Para $\frac{1}{Q_f} = 0,27$ e $\frac{V}{RT} = 2,0$ obtém-se $\Delta S \approx 0,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. A variação de entropia nessa tabela, refere-se a $\Delta S = S^\circ_f - S^\circ_h$, que é a variação da entropia da rotação livre e rotação impedida. Logo a contribuição da rotação impedida na entropia do acetaldeído é $S^\circ_h = 3,6 - 0,4 = 3,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. A entropia absoluta para o acetaldeído é $S^\circ = S^\circ_{\text{trans}} + S^\circ_{\text{rot}} + S^\circ_{\text{vib}} + S^\circ_{\text{elet}} + S^\circ_h = 37,27 + 21,62 + 1,29 + 0,0 + 3,2 = 63,45 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. O valor apresentado pelo NIST é de $63,19 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Para outras espécies participantes da decomposição unimolecular do éter dietílico como o etil metil éter, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$, nos cálculos das entropias de rotações impedidas, usaram-se valores das barreiras de torção para rotações livres em torno de ligações simples, aproximados daqueles apresentados pela Tabela A.19, página 306 da referência 7, como $\text{CH}_3\text{--CH}_3$, $V = 2,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\text{CH}_3\text{--OCH}_3$, $V = 2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Para os grupos C_2H_5 , as barreira de torção, foram aproximadas pelo valor para o grupo CH_3 , lembrando que para $V = 3,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $V = 5,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, por exemplo, à temperatura de $298,15 \text{ K}$, usando $R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, a relação

$\frac{V}{RT} \approx 6$ e 8 , respectivamente, e para um valor de $\frac{1}{Q_f} = 0,02$ obtém-se $\Delta S \approx 1,7$ e $2,0 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivamente, não representando um valor muito significativo, menos de $0,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Evidentemente, o grau de precisão das entropias absolutas estimadas para esta e outras espécies é baixo, em função do cálculo das contribuições das rotações impedidas. Contribuições da entropia eletrônica de carbenos e di-radicais, a exceção do radical metileno com estado eletrônico triplete o qual contribui com $2,18 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, será zero, por que no estudo eles foram tratados como singletes. Entropias absolutas calculadas com os métodos da mecânica estatística para o reagente éter dietílico e produtos resultantes da decomposição unimolecular do éter dietílico em fase gasosa, são exibidas na Tabela 2.9. Cálculos semelhantes para estimativas de entropia absolutas das estruturas de estados de transição das vias unimoleculares da decomposição do éter dietílico são mostradas na Tabela 2.11, lembrando que os resultados obtidos, serão utilizados para a estimativa da entropia de ativação e do fator pré-exponencial de cada via primária estudada.

Tabela 2.9 Entropias absolutas para espécies participantes da decomposição unimolecular do éter dietílico, através de métodos aproximados da mecânica estatística ^(a)

Fórmula	S ^o _{trans}	S ^o _{rot}	S ^o _{vib}	S ^o _{elet}	S _h	S ^o	S _{obs}
H	26,01	0	0	1,38	0	27,39	27,41
H ₂	28,08	3,05	0	0	0	31,13	31,24
:CH ₂	33,86	10,80	0,01	2,18	0	46,05	46,58
·CH ₃	34,07	10,41	0,03	1,38	0	45,89	46,41
CH ₄	34,26	10,08	0,35	0	0	44,69	44,53
H ₂ O	34,60	10,41	0	0	0	45,01	45,12
C ₂ H ₄	35,92	14,94	0,54	0	0	51,41	52,41
·C ₂ H ₅	36,03	16,30	0,50	1,38	2,60	56,81	-
C ₂ H ₆	36,13	16,30	0,75	0	2,30	55,48	54,76
CH ₃ CHO	37,27	21,69	1,29	0	3,20	63,45	63,19
C ₂ H ₅ O·	37,34	22,62	1,43	1,38	2,30	65,07	-
C ₂ H ₅ OH	37,40	22,68	1,44	0	6,50	68,02	67,54
C ₂ H ₅ OCH:	38,09	24,04	3,40	1,38	8,40	75,31	-
CH ₃ CH·OCH ₂ ·	38,09	24,12	3,40	0	4,80	73,16	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ ·	38,14	24,27	4,00	1,38	10,90	78,69	-
C ₂ H ₅ OCH ₃	38,20	25,03	3,73	0	10,70	77,66	74,23
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	38,74	25,91	7,7	0	8,10	80,45	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	38,74	25,94	4,91	1,38	8,40	79,37	-
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	38,74	25,71	4,33	1,38	10,70	80,06	-
CH ₃ CH·OCH·CH ₃	38,74	25,73	4,91	0	4,60	76,73	-
·CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ ·	38,74	25,51	5,49	0	5,00	77,49	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ ·	38,78	25,78	5,27	1,38	10,9	82,11	-
C ₂ H ₅ OCH·CH ₃	38,78	25,88	4,98	1,38	10,7	81,72	-
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	38,82	24,36	4,82	0	15,2	82,80	81,91

(a) S^o_{trans}, S^o_{rot}, S^o_{vib}, S^o_{elet}, S^o_h, S^o = cal.mol⁻¹.K⁻¹

Os resultados dos cálculos para a estimativa do calor de formação, entropia absoluta e energia livre de Gibbs, são mostrados na Tabela 2.10, enquanto que na Tabela 2.11, são mostrados os resultados de ΔH° , ΔS° e ΔG° , para as vias primárias da decomposição unimolecular do éter dietílico em fase gasosa.

Tabela 2.10 Dados termoquímicos das espécies participantes da reação de decomposição unimolecular do éter dietílico.

Fórmula	$\Delta_f H^\circ$	S°	$\Delta_f G^\circ$	Fonte
$\cdot H$	+52,10	27,41	+48,59	1,1,2
H_2	0	31,24	0	1,1,2
$\cdot CH_2$	+93,30	46,59	+89,12	1,1,2
$\cdot CH_3$	+34,42	46,41	+35,35	1,1,2
CH_4	-17,90	44,53	-12,14	1,1,2
H_2O	-57,79	45,12	-54,64	1,1,2
C_2H_4	+12,54	52,41	+16,35	1,1,2
$\cdot C_2H_5$	+28,44	56,81	-	1,5
C_2H_6	-20,03	54,76	-7,84	1,1,2
CH_3CHO	-39,70	63,19	-31,88	1,1,2
$C_2H_5O\cdot$	-4,10	65,07	-	4,5
C_2H_5OH	-56,21	67,54	-40,13	1,1,2
$C_2H_5OCH\cdot$	+56,7	73,93	-	3,5
$CH_3CH\cdot OCH_2\cdot$	+44,1	70,41	-	3,5
$C_2H_5OCH_2\cdot$	+1,2	78,69	-	3,5
$C_2H_5OCH_3$	-51,72	74,24	-28,13	1,1,2
$C_2H_5OCH=CH_2$	-33,65	80,45	-	1,5
$C_2H_5OCH_2CH\cdot$	+30,4	77,99	-	3,5
$C_2H_5OC\cdot CH_3$	+51,4	78,68	-	3,5
$CH_3CH\cdot OCH\cdot CH_3$	+25,4	73,98	-	3,5
$\cdot CH_2CH_2OCH_2CH_2\cdot$	+48,4	74,74	-	4,5
$C_2H_5OCH_2CH_2\cdot$	-13,8	82,11	-	4,5
$C_2H_5OCH\cdot CH_3$	-17,5	81,72	-	4,5
$C_2H_5O\ C_2H_5$	-60,40	81,91	-29,47	1,1,2

1-NIST 2-CRC 3-Energias de ligação 4-Regra da aditividade de Benson 5-Entropia calculada pela aproximação de Benson

T = 298,15 K, Unidades: $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$ em kcal.mol⁻¹ e S° em cal.mol⁻¹.K⁻¹

Tabela 2.11 Análise termoquímica das vias unimoleculares da decomposição do éter dietílico
($\Phi_{\text{produtos}} - \Phi_{\text{reagentes}}$)

via reacional	ΔH°	ΔS°	ΔG°
1	+84,5	39,97	+72,58
2	+16,7	38,04	+5,36
3	+90,1	43,19	+77,22
4	+27,7	68,03	+7,42
5	-0,8	36,04	-11,54
6	+101	38,92	+89,40
7	+26,9	28,40	+18,43
8	+84,0	35,18	+73,51
9	+80,3	34,40	+70,04
10	+92,3	40,61	+80,19
11	+85,8	26,64	+77,85
12	+32,1	64,93	+12,74
13	+85,2	23,31	+78,25
14	+93,2	24,07	+86,02
15	+98,7	27,61	+90,47
16	+95,0	27,22	+86,88

Unidades de ΔH° e ΔG° em kcal.mol⁻¹; ΔS° em cal.mol⁻¹.K⁻¹

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

2.3 Modelos de estados de transição para as vias de decomposição primárias do éter dietílico em fase gasosa

Os canais de decomposição primários da decomposição do éter dietílico em fase gasosa foram delineados a partir de dados obtidos através de um mecanismo radicalar, iniciados por cisões de ligações e formação de espécies radicalares que dão início a uma série de reações em cadeia, à exceção da eliminação molecular de etanol e eteno, em experimentos envolvendo a pirólise de éter dietílico em fase gasosa. Neste trabalho, as etapas primárias podem, também, ser processadas através de estados de

transição cíclicos como, por exemplo, a formação de acetaldeído e etano (um processo eminente radicalar, nos experimentos de prólise¹²⁻¹⁸ e fotólise no UV¹⁹) que é tratada como uma eliminação molecular através de quatro centros, como visto na Figura 2.6.

As figuras exibidas abaixo são as propostas de estados de transição para os canais de decomposição primários da decomposição do éter dietílico em fase gasosa, com as informações pertinentes a cada um deles:

Cisão 2,3 da ligação C-O e formação dos radicais etóxi e etil, através de dois centros. As conclusões obtidas a partir dos experimentos de pirólise e fotólise no UV destacam que esta é a etapa mais favorável no processo de decomposição, dando início a uma série de reações radicalares em cadeia e resultando numa série de produtos, como visto no Capítulo 1. A barreira de ativação obtida experimentalmente é de 77,5 kcal mol⁻¹(ref. 12). A Figura 2.2, representa a cisão desta ligação.

Figura 2.2 - Cisão 2,3 da ligação C-O

A via 2 é a eliminação de etanol e eteno através de quatro centros (ocorrendo com a migração 1,3 de um átomo de hidrogênio, Figura 2.3). Novamente se reportando aos experimentos de pirólise e UV, os produtos formados através deste processo, seriam termodinamicamente favorecidos, comparados com os radicais etóxi e etil formados na cisão da ligação C-O.

Figura 2.3 Eliminação de etanol e eteno através de quatro centros

A via 3 representa a cisão da ligação C - C, ou cisão 1,2 da ligação C - C (Figura 2.4) ocorrendo através de dois centros. Para este processo ainda não foi estimada a altura da barreira de ativação. Um valor máximo de 90 kcal.mol^{-1} (a entalpia de dissociação homolítica, Tabela 2.5) caracterizaria a sua energia de ativação, já que na comparação da cisão para a barreira da via 1 o valor de $77,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (obtido experimentalmente), é próximo de 83 kcal.mol^{-1} , i.é., a entalpia de dissociação da ligação homolítica, C-O.

Figura 2.4 Cisão da ligação C-C

Na eliminação de duas moléculas de eteno e uma molécula de água (estrutura exibida na Figura 2.5) o estado de transição de sete centros, é combinado por quatro cisões de ligação (2C-H e 2 C-O, respectivamente) e pela formação de duas ligações C=C e duas ligações O-H. Esta via de decomposição primária é sugerida na pirólise e na dissociação no infravermelho²⁰. Neste caso, a ligação entre dois carbonos (com um ponto e traço) corresponde a formação de uma ligação dupla C=C.

Figura 2.5 Eliminação de eteno e água, através de sete centros.

É a eliminação de acetaldeído e etano através de quatro centros com a migração 2,4 de átomo de hidrogênio. Como já citado anteriormente, essa reação foi bem estudada nos experimentos de pirólise¹²⁻¹⁸ e fotólise no UV¹⁹, predominando estequiometricamente o mecanismo radicalar de reação em cadeia. Ressaltando que este canal é o único exotérmico, sendo os seus produtos os mais favorecidos termodinamicamente. No entanto, em todos os experimentos de decomposição do éter dietílico, não foi estimada a barreira de ativação, e nesses estudos a reação foi tratada ocorrendo essencialmente através de um mecanismo radicalar. O modelo de estrutura de estado de transição para esta eliminação molecular através de quatro centros pode ser visualizado na Figura 2.6

Figura 2.6 Eliminação molecular de acetaldeído e etano através de quatro centros.

A eliminação 1,2 de metil etil éter e metileno através de três centros, com migração 1,2 de átomo de hidrogênio corresponde a via 6 de reação.

Este mecanismo foi proposto com base numa possível eliminação de metil etil éter, como redução de cadeia, por pirólise¹²⁻¹⁸ ou fotólise no UV¹⁹ da amostra do vapor de éter, que também elimina o metileno, :CH₂, carbeno extremamente reativo. O carbeno reage rapidamente em etapas secundárias, com moléculas neutras e radicais formados em processos de cisão de ligação. Uma proposta do modelo da estrutura do estado de transição, para esta eliminação molecular de éter e carbeno através de três centros é esquematizado na da Figura 2.7.

Figura 2.7 Eliminação de metil etil éter e metileno através de três centros.

A eliminação 1,2 de vinil etil éter e hidrogênio através de quatro centros é representada pelo estado de transição com uma eliminação molecular de hidrogênio, analisada pela própria estrutura molecular do éter dietílico. Vale lembrar, que nos experimentos de pirólise¹²⁻¹⁸ e fotólise no UV¹⁹, este processo ocorre através de mecanismo radicalar. A Figura 2.8 contém a estrutura de estado de transição de quatros centros para a eliminação molecular de hidrogênio e vinil etil éter.

Figura 2.8 Eliminação de hidrogênio e vinil etil éter através de quatro centros.

A eliminação 1,2 de metano e metilidinoetóxi através de três centros com a migração 2,1 de átomo de hidrogênio (Figura 2.10) é proposta a partir da análise dos produtos, que incluem o metano em todas as técnicas físico-químicas empregadas para investigar a decomposição. Acredita-se que a formação do produto, seja essencialmente radicalar. O produto eliminado neste processo, o carbeno $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH:}$, poderia formar outros produtos em uma via secundária por decomposição ou combinação com outros radicais.

Figura 2.9 Eliminação de metano e carbeno através de três centros.

A eliminação 1,4 de metano e diradical através de cinco centros com a migração 4,1 de átomo de hidrogênio (Figura 2.10) é proposta devido à produção de metano e examinando-se a própria estrutura molecular do éter dietílico. Junto a isso, soma-se a possibilidade de espécies diradicalares em processos unimoleculares.

Figura 2.10 Eliminação de metano e diradical através de cinco centros.

O processo de eliminação 1,1 de hidrogênio através de três centros é tratado a partir da produção de hidrogênio de natureza radicalar com uma eliminação molecular através de um estado de transição cíclico. Esse mecanismo, e os mecanismos das vias 11, 12, 13 e 14, envolvem a eliminação molecular de hidrogênio, baseados nas possíveis eliminações em função da estrutura molecular do éter dietílico. Na Figura 2.11 é caracterizada a eliminação de hidrogênio através de três centros.

Figura 2.11 Eliminação 1,1 de hidrogênio e carbeno através de três centros.

Eliminação 2,2 de hidrogênio através de três centros (Figura 2.12)

Figura 2.12 Eliminação de hidrogênio e carbeno através de três centros.

Eliminação 1,4 de hidrogênio através de seis centros. Esta via unimolecular foi proposta baseando-se na sua contrapartida de um processo essencialmente radicalar, importante estequiometricamente, na decomposição do éter dietílico através da pirólise¹⁸. A Figura 2.13 corresponde ao modelo do estado de transição desta eliminação

Figura 2.13 Eliminação 1,4 de hidrogênio através de seis centros.

A eliminação 2,4 de hidrogênio através de cinco centros (Figura 2.14) foi proposta pelas possibilidades na estrutura molecular do éter dietílico, de se eliminar hidrogênio e de ser uma substância formada nos experimentos de pirólise¹²⁻¹⁸ e fotólise no UV¹⁹.

Figura 2.14 Eliminação 2,4 de hidrogênio através de cinco centros

Eliminação 1,5 de hidrogênio através de sete centros. Mais uma vez, explorando as possibilidades de eliminação de hidrogênio na estrutura molecular do éter dietílico (Figura 2.15).

Figura 2.15 Eliminação 1,5 de Hidrogênio através de sete centros.

A cisão da ligação C-H, carbono primário (dois centros)(Figura 2.16) , também, foi proposta como parte do mecanismo radicalar nos experimentos de pirólise¹²⁻¹⁸ e fotólise no UV¹⁹. Não existe barreira de ativação determinada para esse processo que, possivelmente, seria próxima de 105 kcal.mol⁻¹, equivalente à entalpia da dissociação da ligação C-H (carbono primário) homolítica.

Figura 2.16 Cisão da ligação C(1)-H.

E finalmente, a cisão C-H (carbono secundário) (dois centros). Esta estrutura de estado de transição (Figura 2.17), também é apresentada como componente de reações radicalares em cadeia, nas investigações de pirólise e fotólise no UV. Sua barreira de ativação ainda não foi determinada para o éter dietílico, mas, possivelmente, deve ser próxima de 98 kcal.mol⁻¹, a entalpia de dissociação homolítica da ligação C-H num carbono secundário.

Figura 2.17 Cisão da ligação C-H (carbono secundário)

2.4 Modelagem da reação de decomposição do éter dietílico

A decomposição estudada pela pirólise¹²⁻¹⁸, fotólise no UV¹⁹ e dissociação multifotônica no IV²⁰, têm suas vias primárias delineadas, na maioria, através de mecanismos radicalares. Em alguns casos, foram feitas também determinações de constantes de velocidade para a produção de determinados produtos e para a eliminação molecular de eteno e etanol, como visto inicialmente. No presente trabalho são determinadas as constantes de velocidade para as vias de natureza radicalar e eliminação molecular, exceto para a via IV.

Nas dezesseis vias propostas, quatro ocorrem através de cisão de ligação e as outras doze ocorrem através de estados de transição cíclicos de três, quatro, cinco, seis e sete centros. O'Neal e Benson²¹, apresentaram um método de estimativa do fator pré-exponencial A e barreiras de ativação, para reações unimoleculares que ocorrem através de estados de transição de quatro e seis centros, baseados na teoria do estado de transição para a reação unimolecular de eliminação de eteno e ácido clorídrico no cloreto de etila através de um estado de transição de quatro centros:

e para a reação de eliminação de eteno e ácido acético do acetato de etila através de um estado de transição de seis centros:

Os estados de transição estão representados nas Figuras 2.18 e 2.19, respectivamente.

Figura 2.18 Representação do estado de transição na reação de eliminação de eteno e ácido clorídrico no cloreto de etila através de quatro centros

Figura 2.19 Representação do estado de transição na reação de eliminação de eteno e ácido acético no acetato de etila através de seis centros

As distâncias mais longas imaginadas entre átomos H e Cl do reagente (cloreto de etila) e átomos H e O (acetato de etila) são significantes e insinuam ao mesmo tempo que as interações nestes pontos são relativamente fracas. Assim, os estados de transição empregados nos cálculos são marcados como espécies fortemente polarizadas que diferem das conformações "normais lineares" através de interações fracas nas extremidades dos átomos dos reagentes. Estas espécies podem ser então denominadas estruturas cíclicas soltas. Ambos os estados de transição são energeticamente possíveis. As polarizações mostradas no cloreto de etila resultam em $\frac{1}{2} [D(\text{C-H}) + D(\text{C-Cl}) - D(\text{C-C}_\pi)] = \frac{1}{2} (98 + 80 - 60) = 59 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A energia de ativação observada é cerca de $56,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, insinuando uma interação final líquida de cerca de 3 kcal.mol^{-1} . Do mesmo modo, a interação final para a reação do acetato de etila (energia de

ativação observada é cerca de 48 kcal.mol⁻¹), pode ser calculada como $\frac{1}{2} [D(C-O_{\pi}) + D(C-H) + D(C-O) - D(C-C_{\pi}) - D(C-O_{\pi})] - E_a = \frac{1}{2} (98 + 82 - 60) - 48 = 12 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Utilizando um procedimento análogo para a eliminação de eteno e álcool do éter dietílico através de quatro centros, a energia de ativação para este processo poderia ser estimada, aproximadamente, como $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-O) - D(C-C_{\pi})] = \frac{1}{2} (98 + 83 - 65) = 58 \text{ kcal.mol}^{-1}$, um valor que se aproxima daqueles apresentados por Foucaut e Martin¹⁸, de 62,2 kcal.mol⁻¹ e por Seres e Huhn²², de 66 kcal.mol⁻¹ e difere completamente do valor de 84 kcal.mol⁻¹ apresentado por Laidler¹². A eliminação de acetaldeído e etano através de quatro centros, pode ser estimada como $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-O) - D(C-O_{\pi})] = \frac{1}{2} (98 + 83 - 90) = 45,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, enquanto que, na eliminação 1,2 de hidrogênio e vinil etil éter, através de quatro centros, $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-H) - D(C-C_{\pi})] = \frac{1}{2} (98 + 98 - 65) = 65,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Para a eliminação 1,4 de hidrogênio, eteno e acetaldeído através de seis centros, a energia de ativação pode ser estimada como: $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-H) - D(C-O) - D(C-C_{\pi}) - D(C-O_{\pi})] = \frac{1}{2} (98 + 98 + 83 - 65 - 90) = 65,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Não existem exemplos desta metodologia para estados de transição com números ímpares de centros, entretanto, ela será aplicada a algumas vias de decomposição que ocorrem com três, cinco e sete centros, salientando o caráter estritamente qualitativo desta abordagem junto à ausência de dados experimentais. Na eliminação de 1,2 de metileno e metil etil éter ocorrendo via três centros a barreira de ativação é aproximadamente $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-C)] = \frac{1}{2} (98 + 90) = 94 \text{ kcal.mol}^{-1}$, enquanto que, para a eliminação de metano e carbeno metilidinoetóxi, através de três centros a barreira é, também, $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-C)] = \frac{1}{2} (98 + 90) = 94 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Para as eliminações 1,1 e 2,2 de hidrogênio e carbeno através de três centros, as barreiras são $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-H)] = \frac{1}{2} (105 + 105) = 105 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-H)] = \frac{1}{2} (98 + 98) = 98 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivamente. Eliminações 2,4 e 1,5 de hidrogênio e de diradical, através de cinco e sete centros, têm as suas barreiras estimadas como $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-H)] = \frac{1}{2} (98 + 98) = 98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\frac{1}{2} [D(C-H) + D(C-H)] = \frac{1}{2} (105 + 105) = 105 \text{ kcal.mol}^{-1}$,

respectivamente. Os resultados da estimativa de barreira de ativação por energias de ligação e dissociação são exibidos na Tabela 2.12

Tabela 2.12 Estimativa das barreiras de ativação em kcal mol⁻¹

reação	nº de centros	Energia de ativação
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$		
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$	dois	83 ^a
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	quatro	58
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\cdot + \cdot\text{CH}_3$	dois	90 ^a
$\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	sete	...
$\rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_6$	quatro	45,5
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \cdot\text{CH}_2$	três	~94
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	quatro	65,5
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot + \text{CH}_4$	três	~94
$\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot + \text{CH}_4$	cinco	~94
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}\cdot + \text{H}_2$	três	~105
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2$	três	~98
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	seis	65,5
$\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2$	cinco	~98
$\rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{H}_2$	sete	~105
$\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{H}$	dois	105 ^a
$\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{H}$	dois	98 ^a

^(a) Ea = entalpia de dissociação da ligação homolítica, kcal.mol⁻¹

Com a regra da aditividade de Benson⁸ e os parâmetros da mecânica estatística é possível estimar a entropia de ativação e daí, estimar os fatores pré-exponenciais das vias reacionais da decomposição do éter dietílico. Fatores pré-exponenciais combinados com as barreiras de ativação, estimados a partir de energias de ligação, tornam possível a

estimativa da constante de velocidade do canal de decomposição primário. Ressaltando, ainda, que esta estimativa de barreiras de ativação é pouco eficiente, valores muito grandes das barreiras de ativação produzirão valores não representativos para a constante de velocidade, em consequência do resultado da divisão de $-E_a$ por RT na expressão de Arrhenius, $k = A \exp[-E_a/RT]$ (que relaciona a constante de velocidade, k , com o fator pré-exponencial, A , a energia de ativação, E_a , e a temperatura absoluta, T) e só apresentará valores significantes, quando a temperatura tomada for elevada (acima de 500 graus centígrados).

Como exemplo, para a reação unimolecular de eliminação de eteno e ácido clorídrico do cloreto de etila através de um estado de transição de quatro centros:

e para a reação de eliminação de eteno e ácido acético do acetato de etila através de um estado de transição de seis centros:

os fatores pré-exponenciais calculados no trabalho de O'Neal e Benson²¹ são respectivamente, $2,0 \times 10^{13}$ e $4,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, com boa concordância com os valores observados experimentalmente de $1,4 \times 10^{13}$ e $3,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Um trabalho bem elaborado para estimativa de fatores pré-exponenciais da eliminação de álcool e alqueno de éteres alquílicos através de quatro centros, estimando a entropia de ativação, através de cálculos da mecânica estatística, foi apresentado por Seres²³. Nesse trabalho, foram encontrados os seguintes resultados para o $\log (A_{800\text{K}}/\text{s}^{-1})$: metil etil éter (12,6), metil isobutil éter (11,7), metil *tert*-butil éter (13,6), dietil éter (13,2), di *n*-propil éter (12,4) e di-*n*-butil éter (12,1), em razoável concordância com os dados disponíveis na literatura. O trabalho apresenta interesse pelos valores para o dietil éter e pela técnica usada para a estimativa de fatores pré-exponenciais de reações de eliminação de éteres através de quatro centros; alguns dados ilustrando o procedimento da estimativa do fator pré-exponencial a eliminação molecular de etanol e eteno do éter dietílico

através de quatro centros, são incluídos no presente texto e exibidos na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 Estimativa do fator pré-exponencial da decomposição molecular do éter dietílico - cálculo da entropia absoluta para o éter dietílico e estado de transição de quatro centros

Éter dietílico				Estado de transição de 4 centros			
Grau de liberdade	δ	ν	S°	Grau de liberdade	δ	ν	S°
Estiramento de ligação				Estiramento de ligação			
C - H	1	3100	0,00	C . H	1	2200	0,00
				O . H	1	2200	0,00
C - O	1	1100	0,06	C . O	1	-	-
C - C	1	1100	0,09	C _ C	1	1300	0,03
Deformações				Deformações			
(H - C - C) _{t,w}	3	1150	0,16	H - C _ C	3	800	0,62
(H - C - O) _{t,w}	1	1150	0,05	H - C . O	1	800	0,21
H - C - H	2	1450	0,03	H . C - H	2	1100	0,12
C - O - C	1	400	0,96	C - O . C	1	280	1,53
C - C - O	1	400	0,96	C - C . O	1	280	1,53
(CH ₂) _r	1	700	0,31	H . O - C	1	800	0,21
				(C . O - C) _{o, p.}	1	170	2,44
Rotações Impedidas				Rotações Impedidas			
CH ₂ Ø CH ₂ OC ₂ H ₅	2		4,16	CH ₃ Ø CH ₂ OC ₂ H ₅ *			2,08
$V_o = 3400 \text{ cal.mol}^{-1}$				$V_o = 3400 \text{ cal.mol}^{-1}$			
$I_r = 5,2 \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$				$I_r = 5,2 \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$			
C ₂ H ₅ Ø OC ₂ H ₅	2		11,0	C ₂ H ₅ Ø OC ₂ H ₅ *			5,69
$V_o = 5000 \text{ cal.mol}^{-1}$				$V_o = 5500 \text{ cal.mol}^{-1}$			
$I_r = 3,3 \times 10^{-39} \text{ g.cm}^2$				$I_r = 4,5 \times 10^{-39} \text{ g.cm}^2$			

onde t_w = twist, wagging ; Ø = rotação impedida; I_r = momento de inércia reduzido; V_o = barreira torsional; δ = degenerescência; ν = frequência atribuída para o grau de liberdade, em cm^{-1} .

Com os dados da Tabela 2.13, foram gerados os resultados para a entropia absoluta do éter dietílico e do estado de transição para a eliminação

de etanol e eteno através de quatro centros de 82,45 e 82,52 cal.mol⁻¹.K⁻¹, respectivamente, e, para um ajuste dos dados à temperatura de 600°C, o valor do fator pré-exponencial de 1,4x10¹³ s⁻¹.

Para as estruturas de estados de transição das vias primárias da decomposição unimolecular do éter dietílico em fase gasosa, o procedimento usado para calcular entropias absolutas do reagente e produtos, são bastante semelhantes, levando em consideração as modificações internas impostas pela transição do éter dietílico aos produtos. Convém lembrar também que, em estados de transição de dois centros, que se processam através de cisão de ligação, os fragmentos desta cisão contribuem para a entropia pela rotação livre em uma dimensão, calculada através da expressão para a rotação:

$$S_{\text{rot}}^{\circ} = 4,6 + R \ln \left(\frac{I_r^{1/2}}{\sigma_i} \right) + \frac{R}{2} \ln \left(\frac{T}{298,15} \right)$$

onde, I_r = momento de inércia reduzido do rotor tomado ao longo do eixo — C e σ_i = número de simetria do rotor individual. Por exemplo, para a cisão C-O, (via 1) , a qual forma os radicais etil e etóxido, C₂H₅· e C₂H₅O·, respectivamente, contribui para entropia absoluta do estado de transição, com os valores de S_{rot}° individuais a 298,15 K

$$S_{\text{rot}}^{\circ*} = S_{\text{rot}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) + S_{\text{rot}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot) = 15,7 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

A Tabela 2.15 contém os resultados encontrados para a entropia de ativação das vias primárias na decomposição do éter dietílico em fase gasosa.

Tabela 2.14 Entropias de ativação das vias primárias na decomposição do éter dietílico em fase gasosa.

Via	S ^o _{trans}	S ^o _{rot}	S ^o _{rot} [*]	S ^o _h	S ^o _{vib}	S ^o	S ^o _{éter}	ΔS [#]
1	38,82	26,63	15,80	4,2	5,47	90,92	82,80	8,12
2	38,82	26,18	0,00	7,8	5,7	78,50	82,80	-4,3
3	38,82	26,39	11,3	9,50	4,89	90,90	82,80	8,10
4	38,82	-	-	-	-	-	82,80	-
5	38,82	26,02	0,00	4,2	6,85	75,89	82,80	-6,91
6	38,82	26,00	0,00	7,8	8,76	81,32	82,80	-1,48
7	38,82	25,75	0,00	7,8	4,95	77,32	82,80	-5,48
8	38,82	26,00	0,00	7,8	8,76	81,38	82,80	-1,42
9	38,82	26,02	0,00	4,2	4,93	73,97	82,80	-8,83
10	38,82	25,77	0,00	7,8	5,28	77,67	82,80	-5,13
11	38,82	25,87	0,00	9,9	5,42	80,01	82,80	-2,79
12	38,82	30,02	0,00	2,1	6,99	77,93	82,80	-4,87
13	38,82	26,02	0,00	4,2	4,93	73,97	82,80	-8,83
14	38,82	29,38	0,00	0,0	5,67	73,87	82,80	-8,93
15	38,82	26,02	10,1	10,1	5,06	90,10	82,80	7,3
16	38,82	25,75	14,0	9,9	5,50	93,97	82,80	11,17

S^o_{trans}, S^o_{rot}, S^o_{rot}^{*}, S^o_h, S^o_{vib}, S^o, S^o_{éter}, ΔS[#] em cal.mol⁻¹.K⁻¹

Para a estimativa dos fatores pré-exponenciais das vias unimoleculares da decomposição do éter dietílico em fase gasosa, a relação

$\frac{l^{\#} \sigma^{\#} n^{\#}}{\sigma n^{\#}}$ pode ser calculada facilmente. Para a via 2, eliminação molecular de

eteno e álcool através de quatro centros, cada um dos três átomos de hidrogênio do grupo metil terminal da molécula do éter dietílico, pode interagir com o oxigênio do éter para formar o anel de quatro centros na eliminação do eteno e álcool, conferindo uma degenerescência do caminho de reação igual a 3. A simetria do éter dietílico é C_{2v}, logo o seu número de simetria é igual a 2, enquanto que, para a estrutura de estado de transição, a simetria é C₁ e o seu número de simetria é 1. Analisando as estruturas do

éter dietílico e do estado de transição de quatro centros da eliminação de eteno e álcool, conclui-se que não há isomeria óptica em nenhuma das duas estruturas, logo, n e $n^\#$ são iguais a 1. Logo, a relação $\frac{l^\# \sigma^\# n}{\sigma n^\#}$, é igual

a $\frac{3}{2} = 1,5$. A relação $\frac{l^\# \sigma^\# n}{\sigma n^\#}$, para todas as vias primárias está

sumarizada na Tabela 2.15. (A relação anterior é um fator de correção junto às expressões da teoria do estado de transição de modo a ajustar os valores obtidos por essa teoria aos valores experimentais correspondentes)

Tabela 2.15 Determinação da relação $\frac{l^\# \sigma^\# n}{\sigma n^\#}$ para as vias primárias

via reacional	$l^\#$	σ	$\sigma^\#$	n	$n^\#$	$\frac{l^\# \sigma^\# n}{\sigma n^\#}$
1	1	2	1	1	1	0,5
2	3	2	1	1	1	1,5
3	1	2	1	1	1	0,5
4	-	2	-	1	-	-
5	2	2	1	1	1	1
6	3	2	1	1	1	1,5
7	6	2	1	1	1	3
8	2	2	1	1	1	1
9	2	2	1	1	1	1
10	3	2	1	1	1	1,5
11	1	2	1	1	1	0,5
12	6	2	1	1	1	3
13	4	2	1	1	1	2
14	9	2	1	1	1	4,5
15	3	2	1	1	1	1,5
16	2	2	1	1	1	1

$l^\#$ fator de degenerescência do caminho de reação
 σ número de simetria do reagente
 $\sigma^\#$ número de simetria do estado de transição
 n número de isômeros óticos do reagente
 $n^\#$ numero de isômeros óticos do estado de transição

Embora a metodologia para à estimativa de entropias de ativação a partir dos métodos da mecânica estatística, com o procedimento realizado por Benson, seja bastante conhecido e relativamente preciso, empregá-la em todas as vias reacionais para estimar suas entropias de transição e daí, seus fatores pre-exponenciais, requer bastante cuidado, por que a maior

parte das vias propostas não se enquadra exatamente nos modelos utilizados para essas estimativas visto que, para estados de transição de três, cinco e sete centros, faltam aplicações desta abordagem na literatura corrente, apesar de, em princípio, não existir restrições para a estimativa de entropias de qualquer estado de transição.

A Tabela 2.16 contém o resumo dos resultados da modelagem da reação de decomposição do éter dietílico em fase gasosa. Nela estão contidas a energia de ativação, E_a , a entropia de ativação, $\Delta S^\ddagger$, o fator pré-exponencial, A , e o $\log A$, a entalpia da via reacional, ΔH° , a entropia da via reacional ΔS° , a energia livre de Gibbs da via reacional ΔG° , a constante de equilíbrio K , o $\log K$, a constante de velocidade, k , a 298,15 K e constante de velocidade, k^* , a 1000 K, enquanto que na Figura 2.20, é representado um diagrama comparativo de energia para as vias reacionais da decomposição do éter dietílico a 298,15 K.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 2.16, as vias 2, 5, 7 e 12, apresentaram barreiras de ativação relativamente baixas, que são 58; 45,5; 65,5 e 65,5 kcal.mol⁻¹, respectivamente. Os fatores pré-exponenciais mais altos se referem às cisões de ligações simples das vias 1, 3, 15 e 16, em torno de 10¹⁵ s⁻¹, mas apresentam constantes de velocidades baixas, comparadas com as vias de menor energia de ativação. A barreira de ativação para a via 2, é próxima a 62 kcal.mol⁻¹, valor esse obtido por Foucaut e Martin¹⁸, muito baixo quando comparado ao valor de 84 kcal.mol⁻¹ obtido por Laidler e McKenney¹². A estimativa de 83 kcal.mol⁻¹ a partir do valor de sua entalpia de dissociação homolítica, como a altura da barreira para a cisão da ligação C-O na via 1, está sobrestimada pelo valor citado por Laidler e McKenney¹² de 78 kcal.mol⁻¹. Outras cisões, como a C-C e C-H, não têm os valores de suas

Ativação					Reação						
	Ea	$\Delta S^\#$	$A/10^{13} s^{-1}$	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k	k*
1	83	8,12	100	15,0	84,5	39,97	72,58	$6,2 \times 10^{-54}$	-53,2	$1,4 \times 10^{-46}$	$7,2 \times 10^{-4}$
2	58	-4,3	0,21	12,3	16,7	38,04	5,36	$1,2 \times 10^{-4}$	-3,9	$6,4 \times 10^{-31}$	0,44
3	90	8,10	50	14,7	90,1	43,19	77,22	$2,5 \times 10^{-57}$	-56,6	$5,3 \times 10^{-52}$	$1,1 \times 10^{-5}$
4	-	-	-	-	27,7	68,03	74,17	$4,2 \times 10^{-55}$	-54,4	-	-
5	45,5	-6,91	0,053	11,7	-0,8	36,04	-11,54	$2,9 \times 10^8$	8,5	$2,3 \times 10^{-22}$	60,2
6	~94	-1,48	1,2	13,1	101	38,92	89,40	$2,9 \times 10^{-66}$	-65,5	$1,5 \times 10^{-56}$	$3,4 \times 10^{-8}$
7	63,5	-5,48	0,32	12,5	26,9	28,47	18,41	$3,2 \times 10^{-14}$	-13,5	$9,0 \times 10^{-35}$	0,042
8	~94	-1,42	1,2	13,1	84,0	37,93	72,69	$5,2 \times 10^{-54}$	-53,3	$1,5 \times 10^{-56}$	$3,4 \times 10^{-8}$
9	~94	-8,83	0,30	12,5	80,3	35,78	69,63	$9,0 \times 10^{-52}$	-51,0	$3,7 \times 10^{-57}$	$8,5 \times 10^{-9}$
10	~105	-5,13	0,19	12,3	92,3	41,99	79,78	$3,3 \times 10^{-59}$	-58,5	$2,0 \times 10^{-65}$	$2,1 \times 10^{-11}$
11	~98	-2,79	0,21	12,3	85,8	29,39	77,04	$3,3 \times 10^{-57}$	-56,5	$3,0 \times 10^{-60}$	$8,0 \times 10^{-10}$
12	65,5	-4,87	0,44	12,6	32,1	64,93	12,74	$4,6 \times 10^{-10}$	-9,3	$4,2 \times 10^{-36}$	$2,1 \times 10^{-2}$
13	~98	-8,83	0,040	11,6	85,2	26,06	77,43	$1,7 \times 10^{-57}$	-56,7	$5,8 \times 10^{-61}$	$1,5 \times 10^{-10}$
14	~105	-8,93	0,085	11,9	93,2	26,82	85,20	$3,5 \times 10^{-63}$	-62,5	$9,0 \times 10^{-66}$	$9,5 \times 10^{-12}$
15	105	7,3	99,8	15,0	98,7	27,61	90,47	$4,8 \times 10^{-67}$	-66,3	$1,1 \times 10^{-62}$	$1,1 \times 10^{-8}$
16	98	11,17	467	15,7	95,0	27,22	86,88	$1,3 \times 10^{-66}$	-65,9	$6,7 \times 10^{-57}$	$1,8 \times 10^{-6}$

barreiras disponíveis na literatura, mas possivelmente devem estar próximos das suas entalpias de dissociação homolítica. A via 5, estudada na pirólise¹²⁻¹⁸ e fotólise no UV¹⁹, como um processo eminentemente radicalar, na presente proposta de mecanismo é a via reacional mais favorecida cinética e termodinamicamente, com uma barreira de ativação de 45,5 kcal.mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -0,8$ kcal.mol⁻¹ e $\Delta G^\circ = -11,54$ kcal.mol⁻¹. Na presente proposta, o mecanismo de decomposição do éter dietílico, é um processo que apresenta os dois favorecimentos acima citados pelas eliminações moleculares de quatro centros (vias 2, 5 e 7) de álcool etílico e eteno, acetaldeído e etano, e vinil etil éter e hidrogênio, e através de seis centros de acetaldeído, eteno e hidrogênio (via 12) respectivamente.

Dos resultados obtidos da energia livre no presente capítulo, somente a via 5 apresenta $\Delta G^\circ < 0$, de -11,45 kcal.mol⁻¹, possibilitando a formação de acetaldeído e etano através de eliminação molecular de quatro centros a partir do éter dietílico, e com uma constante de velocidade a 1000K de 60,2 s⁻¹ que complementa a cinética de ocorrência dessa via em relação às demais investigadas. Por outro lado, para a via 2, o valor de +5,35 kcal.mol⁻¹ da energia livre da reação de eliminação de álcool e eteno, explana o rendimento menor de etanol em relação ao acetaldeído, entretanto como a barreira de ambas não é muito elevada elas podem ser competitivas entre si. Para as demais vias investigadas no processo de eliminação, as energias livres foram muito elevadas indicando a pequena possibilidade de competitividade com as vias 2 e 5 no mecanismo global da decomposição.

Os resultados obtidos neste capítulo, serão comparados aos poucos resultados experimentais disponíveis para vias de decomposição do éter dietílico e aos resultados obtidos através de métodos de estrutura eletrônica no Capítulo 3 do presente trabalho.

Referências Bibliográficas

- ¹ H.Y. AFEEFY, J.F. LIEBMAN, and S.E. STEIN, "Neutral Thermochemical Data" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, July 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- ² CRC - *Handbook of Chemistry and Physics*, UDE, D., ed. 81, Boca Raton, CRC Press, 1998.
- ³ LIAS, S. G., BARTMESS, J. E., LIEBMAN, J.F., HOLMES J. L., LEVIN, R. D., MALLARD. W.G., *J Phys Chem Ref Data*, **17**: 1-861 Suppl. 1, 1988.
- ⁴ PRYOR, WILLIAM A., *Introdução ao Estudo dos Radicais Livres*, traduzido por Dr. Paulo de Carvalho Ferreira, Editora Edgard Blucher, São Paulo/SP, 1970.
- ⁵ Homolytic Bond Dissociation Enthalpies, kcal/mol, www.stanford.edu/~travisw/bdes.pdf
- ⁶ McMILLEN, D. F., GOLDEN, D. M., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493-532, 1982.
- ⁷ BLANKSBY, S. J., ELLISON, G. B., *Acc. Chem. Res.*, **36**, 255-263, 2003.
- ⁸ BENSON, S. W., *Thermochemical Kinetics*, 2nd. Ed., Wiley, Interscience, New York, 1976.
- ⁹ BLINDER, S. M., *Advanced Physical Chemistry*, Chapter 21, p. 438, The McMillan Co., London, 1969.
- ¹⁰ HIRSCHFELDER, J. O. , *J. Chem. Phys.*, **8**, 431, 1940.
- ¹¹ CRAWFORD, B. L., *J. Chem. Phys.*, **8**, 273, 1940.
- ¹² LAIDLER, K. J. and MCKENNEY, D. J., *Proc. R Soc. Lon. Ser-A*, **278**, 517-526, 1964.

- ¹³ DANBY, C. J. ; FREEMAN, G. R., *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A*, **245**, 40-48, 1958.
- ¹⁴ FREEMAN, G.; R., *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A*, **245**, 49-67, 1958.
- ¹⁵ FREEMAN, G. R., *Proc R Soc Lon Ser-A*, **245**, 75-83, 1958.
- ¹⁶ FREEMAN, G. R. ; DANBY, C., *Proc R Soc Lon Ser-A*, **245**, 68-74, 1958.
- ¹⁷ FREEMAN, G. R., DANBY, C. J., ; HINSHELWOOD, *Proc R Soc Lon Ser-A*, **245**, 28-39, 1958.
- ¹⁸ FOUCAUT, J. F.; MARTIN, J. *Chim. Phys. Phys. - Chim. Biol.*, **75**, 132-144, 1978.
- ¹⁹ MIKUNI, H. ;TAKAHASI, M., *J Photochem.*, **16**, 179-192, 1981.
- ²⁰ LINNERT, H. V. ; ISOLANI, P. C., *An. Acad. Bras Ci.*, **57**, 401-407, 1985.
- ²¹ O'NEAL, H. E., BENSON, S. W., *J. Phys. Chem.*, 2903-2921, 1967.
- ²² SERES, L., HUHN, P., *Magy. Kém. Folyóirat*, **81**,120-123, 1975.
- ²³ SERES, L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **110**, 39-50, 1982

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

1 - Detalhes computacionais:

Todos os cálculos foram efetuados com o programa *Gaussian98*¹ na investigação da decomposição primária do éter dietílico, obtendo a geometria de equilíbrio e os estados de transição utilizando o método de Hartree-Fock, a teoria da perturbação de Möller-Plesset de segunda ordem (MP2) e a teoria do funcional de densidade (DFT), B3LYP, com os conjuntos de bases 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), progressivamente, como implementados no *Gaussian98*¹. Esses cálculos em sua maioria, foram processados em um microcomputador em ambiente Linux². Os dois últimos conjuntos de bases 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), são derivados dos conjuntos de bases 6-311G(d,p) pela adição de um conjunto de cinco funções de polarização do tipo *p* sobre os átomos de hidrogênio, enquanto que o conjunto de bases 6-311G(2df,2p) inclui também um conjunto de sete funções de polarização do tipo *f* sobre os átomos de carbono e oxigênio. Os cálculos usando MP2, foram efetuados com a aproximação "*frozen-core*". Os cálculos "*single-point*" foram realizados ao nível da teoria de Hartree-Fock, MP2 e B3LYP com os conjuntos de bases 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), nas geometrias de equilíbrio obtidas de cada um dos respectivos métodos para os mesmos conjuntos de bases. As frequências vibracionais e a energia do ponto zero, (ZPE), também, foram verificadas em cada método.

No método de Hartree-Fock, para um mesmo arquivo de entrada, foram efetuados os cálculos de otimização de geometria, frequências vibracionais e energia *single-point* com os conjuntos de bases 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p). A estrutura otimizada ao nível

de teoria Hartree-Fock com os conjuntos de bases 6-311G(2df,2p) serviram como ponto de partida para os cálculos aos níveis MP2 e B3LYP e conjuntos de bases citados. Todos os reagentes e produtos foram identificados como mínimos na superfície de energia potencial pela ausência de valores negativos na matriz de Hess. Por seu lado, todos os estados de transição apresentaram uma frequência imaginária e foram caracterizados pelo cálculo da coordenada intrínseca da reação (IRC). As energias do ponto zero foram corrigidas pelo fator 0,9135 e 0,9251 para HF/6-31G(d) e HF/6-311G(d,p)³, respectivamente, 0,9646 para MP2/6-31G(d) e 0,98 para B3LYP/6-31G(d)⁴.

Todas as espécies radicalares com dois elétrons desemparelhados (carbenos e diradicais) foram tratados como singlete, exceto o radical metileno, :CH_2 , que foi tratado como triplete. Ao mesmo tempo o efeito da contaminação de spin foi acompanhado. Os estados singlete (à exceção do metileno) apresentaram energias eletrônicas mais baixas do que os estados tripletes para os mesmos diradicais e carbenos. Para o estado singlete, o mesmo valor de energia eletrônica foi obtido com funções de onda restritas (camada fechada) e funções de onda não-restritas (camada aberta). Nos métodos B3LYP e MP2 as funções de onda restrita foram estáveis no estado singlete. Esses argumentos levam a consideração de que os di-radicais sejam tratados como singletes, levando em conta a inclusão da correlação eletrônica, utilizando os métodos B3LYP e MP2, e ao mesmo tempo a conservação do spin na eliminação de moléculas neutras e di-radicais nas vias de decomposição primárias investigadas. Mono radicalais, com o estado dublete, não apresentaram problemas de contaminação de spin e suas funções de ondas não-restritas foram estáveis no nível de perturbação empregado.

Os resultados dos cálculos efetuados, das vias primárias na reação de decomposição unimolecular do éter dietílico, podem ser analisados do ponto de vista cinético ou termodinâmico. Isto é, a estimativa das barreiras de ativação corresponde ao critério cinético, e é obtida da diferença entre a energia eletrônica "*single-point*", corrigida pela adição da energia do ponto zero (ZPE), do estado de transição e do reagente éter dietílico, enquanto

que a variação de energia eletrônica entre os produtos e o reagente éter dietílico está relacionada ao critério termodinâmico. A viabilidade dessa metodologia é bem caracterizada na literatura como no estudo das vias de decomposição unimolecular do éter dimetílico^{5,6}, e mais recentemente para o sulfeto de dimetila e radical CH_3SCH_2 ⁷,

A visualização das etapas de otimização de geometrias, da determinação das frequências vibracionais e dos cálculos da coordenada intrínseca da reação (para estruturas dos estados de transição) foi efetuada principalmente utilizando o programa Molden⁸.

Um embasamento teórico pode ser obtido através de alguns livros textos de físico-química, como McQuarrie⁹, Atkins¹⁰ e Alberty¹¹ nos seus capítulos dedicados ao estudo de estrutura atômica e química quântica e de um modo mais abrangente nos textos consagrados de química quântica, como Levine¹² e Szabo¹³, junto com o texto de Hinchliffe¹⁴, que versa sobre modelagem molecular com comentários sobre alguns pacotes computacionais, que incluem uma versão mais antiga do Gaussian. Também pode ser destacada uma leitura complementar de Foresman e Frisch⁴, servindo como um guia na utilização do programa e alguns detalhes dos métodos implementados no Gaussian.

2 - Resultados

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na investigação da decomposição unimolecular do éter dietílico em fase gasosa, através dos cálculos de estrutura eletrônica implementados no programa Gaussian98¹, com respeito à geometria otimizada, às frequências vibracionais e os parâmetros termoquímicos usados para a análise cinética e termoquímica das vias de decomposição.

Os parâmetros das geometrias de equilíbrio e dos estados de transição obtidas nos vários níveis de teoria são listados nas tabelas a seguir. Na Tabela 4.1a e 4.1b, os parâmetros selecionados são obtidos da teoria de Hartree-Fock com os conjuntos de bases 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-

311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), do reagente (éter dietílico) e produtos, e na Tabela 4.2a e 4.2b estão os resultados obtidos a partir da teoria do funcional de densidade, B3LYP. Os resultados obtidos a partir da teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda-ordem - MP2, são exibidos na Tabela 4.3a e 4.3b.

As frequências vibracionais para todas as espécies participantes da reação, obtidas através dos modelos Hartree-Fock, B3LYP e MP2, usando os conjuntos de bases 6-31G(d) estão com os valores corrigidos pelos fatores de correção³, o mesmo sendo para o modelo de Hartree-Fock usando o conjunto de bases 6-311G(d,p)³, enquanto que as frequências vibracionais obtidas utilizando o conjunto de bases 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), são apresentados sem correções, por não existirem os fatores correspondentes na literatura. Ao mesmo tempo, nas listagens das frequências vibracionais são incluídas as energias do ponto zero (ZPE), também corrigidas e as energias eletrônicas "single-point". As Tabelas 4.4a a 4.4d, contêm os valores de frequências e energia do ponto zero do éter dietílico e produtos das vias reacionais, para o conjunto de bases 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p) com a teoria de Hartree-Fock, enquanto que, as Tabelas 4.4e a 4.4h, apresentam os valores de frequências e energia do ponto zero do éter dietílico e produtos das vias reacionais para o modelo B3LYP. Por sua vez, os resultados de frequências e energia do ponto zero para o éter dietílico e produtos das vias reacionais, obtidas com o modelo da teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem, MP2, usando os mesmos conjuntos de bases dos outros modelos são exibidos nas Tabelas 4.4i a 4.4k. E finalmente, nas Tabelas 4.5a a 4.5l, são encontrados os valores das frequências e energias do ponto zero para as estruturas dos estados de transição das vias reacionais usando os conjuntos de bases 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p) para os métodos Hartree-Fock, B3LYP e MP2.

Parâmetros termoquímicos, E, ZPE, E₀, H, G e ΔS° de todas as espécies participantes das vias de decomposição primárias na decomposição do éter dietílico, obtidas dos cálculos das frequências

vibracionais, foram utilizados para a análise cinética e termoquímica dessas vias de decomposição. Nestas análises, o uso dos fatores de correção da energia do ponto zero não produz variações significantes na altura da barreira da via reacional, quando se utiliza a energia eletrônica e ZPE com o mesmo modelo e conjuntos de bases. As Tabelas 4.6a a 4.6k, contêm os resumos dos resultados para as vias primárias, calculadas por esse procedimento. Por outro lado, essa correção é significativa quando se estima a barreira de ativação usando modelos diferentes para a energia eletrônica e frequências vibracionais. No presente trabalho, a estimativa das barreiras de ativação combinou a geometria otimizada e a energia do ponto zero obtidas no modelo de Hartree-Fock e a energia eletrônica da teoria DFT, que será detalhada na parte de discussão mais adiante.

Tabela 4.1a Parâmetros Geométricos Selecionados para Reagentes e Produtos

Hartree-Fock					
molécula	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
H ₂	HH	0,7301	0,7355	0,7342	0,7342
:CH ₂ (triplete)	CH	1,071	1,072	1,069	1,070
	HCH	130,7	131,7	131,6	131,7
	CH	1,073	1,074	1,070	1,078
CH ₃	HCH	120,0	120,0	120,0	120,0
CH ₄	CH	1,084	1,084	1,081	1,081
	HCH	109,5	109,5	109,5	109,5
	OH	0,9473	0,9410	0,9396	0,9395
H ₂ O	HOH	105,5	105,5	105,7	105,7
	CH	1,076	1,077	1,074	1,074
	HCH	116,4	116,6	116,7	116,6
C ₂ H ₄	CC	1,317	1,316	1,313	1,312
	HCC	121,8	121,7	121,6	121,7
	CH	1,086	1,086	1,083	1,083
C ₂ H ₅	CC	1,498	1,498	1,495	1,495
	HCC	111,3	111,3	111,3	111,4
	CH	1,096	1,094	1,091	1,091
C ₂ H ₆	HCH	107,6	107,5	107,5	107,5
	CC	1,531	1,530	1,528	1,528
	HCC	111,3	111,4	111,4	111,4
CH ₃ CHO	CH	1,087	1,087	1,085	1,085
	CC	1,504	1,503	1,501	1,501
	HCC	109,8	109,5	109,6	109,5
C ₂ H ₅ O ⁻	CO	1,188	1,182	1,181	1,180
	CCO	124,4	124,6	124,5	124,6
	CH	1,086	1,087	1,085	1,086
C ₂ H ₅ OH	CC	1,528	1,527	1,525	1,525
	HCC	110,1	110,0	110,0	109,9
	CO	1,388	1,385	1,384	1,382
C ₂ H ₅ OH	OCC	107,4	107,5	107,5	107,5
	CH	1,084	1,086	1,083	1,084
	CC	1,515	1,514	1,512	1,512
C ₂ H ₅ OCH ₂ ⁻	HCC	110,1	109,9	110,0	109,9
	CO	1,405	1,404	1,403	1,401
	HCO	109,7	109,6	109,8	110,1
C ₂ H ₅ OCH ₃	CCO	108,1	108,2	108,2	108,3
	OH	0,947	0,940	0,938	0,938
	CH	1,085	1,086	1,083	1,083
C ₂ H ₅ OCH ₂ ⁻	HCH	108,4	108,5	108,5	108,4
	CC	1,515	1,514	1,511	1,511
	HCC	110,0	109,8	109,8	109,8
CH ₃ CH ⁻ OCH ₂ ⁻	CO	1,428	1,429	1,427	1,425
	COC	109,7	109,7	109,7	109,7
	OCH	103,2	103,6	103,8	103,8
CH ₃ CH ⁻ OCH ₂ ⁻	CH	1,085	1,086	1,083	1,083
	HCH	108,5	108,5	108,5	108,4
	CC	1,515	1,514	1,511	1,511
C ₂ H ₅ OCH ₂ ⁻	HCC	110,0	109,8	109,8	109,8
	CO	1,428	1,429	1,427	1,425
	COC	109,7	109,7	109,7	109,7
C ₂ H ₅ OCH ₂ ⁻	OCH	103,2	103,6	103,8	103,8
	CH	1,089	1,089	1,086	1,087
	CC	1,490	1,490	1,487	1,487
C ₂ H ₅ OCH ₃	HCC	112,0	111,7	111,7	111,7
	CO	1,292	1,296	1,294	1,292
	COC	118,6	118,7	118,8	118,9
C ₂ H ₅ OCH ₃	OCH	115,2	114,9	115,0	115,1
	CH	1,085	1,086	1,083	1,083
	HCH	108,6	108,6	108,6	108,6
C ₂ H ₅ OCH ₃	CC	1,515	1,513	1,511	1,511
	HCC	110,4	110,3	110,2	110,2
	CO	1,405	1,404	1,403	1,401
C ₂ H ₅ OCH ₃	COC	108,4	108,5	108,6	108,6
	OCH	113,0	113,4	113,6	113,8

C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	CH	1,085	1,086	1,083	1,083
	HCH	108,7	108,7	108,7	108,6
	C-C	1,515	1,513	1,511	1,511
	HC-C	1,084	1,084	1,082	1,082
	CO	1,406	1,406	1,405	1,403
	COC	116,5	116,6	116,3	116,9
	C'H	1,088	1,089	1,086	1,086
	C=C	1,316	1,316	1,312	1,312
	HC=C	120,1	119,9	119,7	119,7
	CH	1,086	1,086	1,083	-
	HCH	108,6	108,7	108,7	-
	CC	1,515	1,514	1,512	-
	HCC	110,4	110,3	110,3	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	CO	1,397	1,397	1,396	-
	COC	114,6	114,6	114,4	-
	OCC	108,5	108,7	108,7	-
	C'C	1,471	1,466	1,462	-
	HC'	1,098	1,099	1,097	-
	HC'C	104,3	104,2	104,5	-
	CH	1,086	1,086	1,083	-
	HCH	108,6	108,7	108,7	-
	CC	1,515	1,514	1,512	-
	HCC	110,5	110,4	110,4	-
	CO	1,397	1,397	1,396	-
	COC	114,6	114,6	114,4	-
	OCC	108,5	108,7	108,7	-
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	C'C	1,471	1,466	1,462	-
	HC'	1,098	1,099	1,097	-
	HC'C	104,3	104,2	104,5	-
	CH	1,097	1,099	1,097	1,096
	HCH	107,1	107,2	107,1	107,1
	CC	1,492	1,487	1,483	1,482
	HCC	102,2	101,0	101,1	100,9
	CO	2,413	2,486	2,534	2,538
	COC	123,6	123,9	123,8	123,9
	OCC	97,32	97,20	97,20	97,19
	C'C	1,502	1,501	1,499	1,498
	HC'	1,081	1,082	1,079	1,080
	HC'C	110,6	110,6	110,6	110,7
CH ₃ CH'OCH'CH ₃	CH	1,086	1,086	1,083	1,084
	HCH	108,6	108,6	108,6	108,6
	CC	1,516	1,515	1,512	1,512
	HCC	110,5	110,5	110,4	110,4
	CO	1,397	1,396	1,395	1,392
	COC	108,6	108,6	108,6	108,6
	OCC	109,1	109,3	109,4	109,4
	C'C	1,492	1,491	1,488	1,488
	HC'	1,094	1,095	1,093	1,094
	HC'C	119,7	119,7	119,7	119,7
	CH	1,084	1,085	1,082	1,082
	HCH	108,6	108,6	108,6	108,6
	CC	1,515	1,514	1,512	1,512
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ :	HCC	110,4	110,4	110,5	110,5
	CO	1,404	1,403	1,402	1,399
	COC	108,4	108,5	108,6	108,7
	OCC	113,9	114,0	114,2	114,3
	C'C	1,494	1,492	1,490	1,489
	HC'	1,081	1,082	1,079	1,080
	HC'C	110,4	110,4	110,4	110,4
	CH	1,084	1,085	1,082	1,082
	CC	1,516	1,515	1,513	1,512
	HCC	110,4	110,4	110,4	110,5
	CO	1,396	1,396	1,394	1,391
	COC	108,6	108,8	108,9	108,9
	OCC	114,7	114,8	114,5	114,9
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅					

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

- convergência não satisfatória.

Obs.: Valores comparativos podem ser vistos no Anexo I.

Tabela 4.1b Parâmetros Geométricos Seleccionados para Estados de Transição

Hartree-Fock					
via	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
1	-	-	-	-	-
2	CH	1,091	1,085	1,084	1,084
	CC	1,420	1,444	1,440	1,440
	CO	1,815	1,686	1,693	1,686
	OH	1,193	1,124	1,129	1,125
	COH	119,1	118,8	117,2	118,4
	HCC	117,1	116,0	116,0	116,0
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	CH	1,223	1,222	1,219	1,221
	CC	1,531	1,531	1,528	1,529
	CO	2,356	2,368	2,365	2,363
	OCC	156,6	156,6	153,8	156,6
	HCC	112,4	112,5	112,5	112,6
6	CH	1,275	1,296	1,295	1,297
	CC	2,138	2,155	2,151	2,154
	HCC	30,4	29,6	29,7	29,5
7	CH	2,307	2,460	2,471	2,459
	CC	1,408	1,410	1,407	1,406
	CCO	122,8	122,9	122,9	123,0
	HH	1,439	1,509	1,508	1,506
	HCH	116,9	116,6	116,5	116,7
8	CH	1,194	1,200	1,200	1,200
	CC	2,116	2,110	2,109	2,109
	HCC	96,0	96,3	96,4	96,4
9	CH	1,496	1,494	1,496	1,494
	CO	1,263	1,257	1,254	1,254
	CC	2,394	2,411	2,398	2,397
	HCH	166,3	167,8	169,9	169,7
	HCC	129,2	129,3	129,8	129,6
	CCO	95,6	95,3	95,6	95,4
10	CH	1,769	1,836	1,826	1,832
	CH	1,553	1,644	1,635	1,639
	CC	1,489	1,484	1,481	1,481
	HCC	93,0	92,3	92,2	92,3
11	CH	1,661	1,668	-	-
	CH	1,250	1,270	-	-
	CO	1,332	1,334	-	-
	OCH	114,9	114,2	-	-
	CC	1,506	1,508	-	-
12	CH	1,454	1,437	1,432	1,433
	CC	1,375	1,374	1,370	1,370
	CO	2,090	2,097	2,099	2,091
	CCO	119,2	119,1	119,2	119,2
	COC	118,5	117,9	117,6	117,7
13	CH	1,930	1,918	1,906	1,906
	HH	0,800	0,806	0,807	0,809
	COC	125,6	125,2	124,9	125,3
	CC	1,494	1,495	1,492	1,492
	CO	1,296	1,295	1,293	1,292
14	CH	1,721	1,827	1,795	1,803
	HH	0,904	0,862	0,874	0,871
	COC	110,5	110,5	112,7	113,1
	CO	1,357	1,355	1,355	1,353
15	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

- convergência não satisfatória.

Tabela 4.2a Parâmetros Geométricos Seleccionados para Reagente e Produtos

B3LYP					
molécula	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
H ₂	HH	0,743	0,744	0,743	0,743
:CH ₂	CH	1,082	1,080	1,077	1,077
	HCH	120,0	120,0	120,0	120,0
·CH ₃	CH	1,083	1,080	1,078	1,078
	HCH	120,0	120,0	120,0	120,0
CH ₄	CH	1,094	1,091	1,088	1,088
	HCH	109,5	109,5	109,5	109,5
H ₂ O	HO	0,967	0,962	0,961	0,961
	HOH	103,7	103,8	103,9	103,9
C ₂ H ₄	CH	1,088	1,085	1,082	1,082
	CC	1,331	1,327	1,323	1,323
	HCC	116,3	116,5	116,5	116,5
	HCH	121,8	121,8	121,7	121,7
C ₂ H ₅ ·	CH	1,085	1,083	1,080	1,080
	CC	1,490	1,488	1,485	1,484
	HCH	108,0	108,1	108,2	108,1
	HCC	111,8	111,9	111,9	111,9
C ₂ H ₆	CH	1,096	1,094	1,091	1,091
	CC	1,531	1,530	1,528	1,528
	HCH	107,6	107,5	107,5	107,5
	HCC	111,3	111,4	111,4	111,4
CH ₃ CHO	CH	1,092	1,096	1,093	1,093
	CC	1,508	1,506	1,504	1,503
	CO	1,211	1,204	1,203	1,202
	C'OH	120,5	120,4	120,4	120,5
C ₂ H ₅ O·	CH	1,093	1,092	1,089	1,089
	CC	1,553	1,552	1,551	1,551
	CO	1,372	1,369	1,368	1,364
	HCC	110,3	110,2	110,2	110,2
	CCO	106,4	106,4	106,4	106,4
C ₂ H ₅ OH	CH	1,096	1,093	1,091	1,091
	CC	1,520	1,518	1,516	1,515
	CO	1,424	1,426	1,426	1,425
	OH	0,970	0,961	0,960	0,960
	HCC'	110,6	110,8	110,7	110,7
	C'OH	107,9	108,2	108,4	108,5
C ₂ H ₅ OCH:	CH	1,099	1,096	1,093	*
	CC	1,333	1,330	1,326	*
	CO	1,420	1,422	1,422	*
	HCC	120,0	119,9	119,8	*
	OCH	106,6	106,5	106,6	*
	COC	115,4	115,6	115,4	*
CH ₃ CH'OCH ₂ ·	CH	1,095	1,092	*	*
	CC	1,487	1,485	*	*
	CO	1,303	1,301	*	*
	HCH	107,7	107,8	*	*
	HCC	112,5	112,4	*	*
	OCH	119,7	119,7	*	*
	COC	131,4	131,2	*	*

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

* convergência não satisfatória.

Obs.: Valores comparativos podem ser vistos no Anexo I.

Tabela 4.2a Parâmetros Geométricos Seleccionados para Reagente e Produtos

B3LYP					
molécula	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
C ₂ H ₅ OCH ₃	CH	1,096	1,093	1,090	1,090
	CC	1,520	1,518	1,516	1,515
	CO	1,416	1,417	1,417	1,414
	HCH	108,5	108,6	108,6	108,5
	HCC	110,5	110,6	110,5	110,6
	OCH	111,9	111,7	111,6	111,7
	COC	112,8	113,0	112,8	113,1
C ₂ H ₅ OCH=CH ₃	*	*	*	*	*
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	*	*	*	*	*
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	*	*	*	*	*
CH ₃ CH'OCH'CH ₃	*	*	*	*	*
CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	*	*	*	*	*
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ '	CH	1,096	1,093	1,090	*
	CC	1,520	1,518	1,516	*
	CO	1,417	1,416	1,417	*
	HCH	110,5	110,4	110,5	*
	HCC	110,5	110,6	110,5	*
	COC	113,1	113,3	113,1	*
	*	*	*	*	*
C ₂ H ₅ OCH'CH ₃	*	*	*	*	*
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	CH	1,095	1,093	1,090	1,090
	CC	1,520	1,518	1,516	1,515
	CO	1,416	1,417	1,417	1,414
	HCH	108,5	108,6	108,6	108,5
	HCC	110,5	110,6	110,5	110,6
	CCO	108,6	108,5	108,6	108,6
	COC	113,2	113,5	113,3	113,6

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

*convergência não satisfatória.

Obs.: Valores comparativos podem ser vistos no Anexo I.

Tabela 4.2b Parâmetros Geométricos Seleccionados para Estados de Transição

B3LYP					
via	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
1	-	-	-	-	-
2	CH	1,088	1,085	1,082	1,082
	CC	1,415	1,416	1,414	1,412
	CO	1,923	1,900	1,896	1,891
	OH	1,271	1,272	1,271	1,269
	COH	117,5	120,1	118,3	119,5
	HCC	118,2	118,2	118,2	118,2
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	CH	-	-	-	-
	CC	1,480	1,477	1,475	1,473
	CO	2,400	2,407	2,401	2,399
	OCC	153,3	153,4	153,7	153,6
	HCC	111,5	111,5	111,4	111,6
6	-	-	-	-	-
7	CH	1,902	1,826	1,846	1,846
	CC	1,417	1,419	1,416	1,415
	CCO	121,886	121,432	121,516	121,608
	HH	1,276	1,239	1,248	1,250
	CH	1,205	1,213	1,212	-
8	CC	2,278	2,283	2,280	-
	HCC	95,5	95,6	95,5	-
9	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-
12	CH	1,482	1,460	1,457	1,455
	CO	2,158	2,166	2,165	2,159
	CC	1,381	1,377	1,374	1,381
	CCO	118,0	117,8	117,8	117,9
	OCC	120,0	119,9	119,9	119,9
	CH	1,943	1,923	1,913	1,901
	HH	0,807	0,811	0,811	0,814
13	OCC	116,026	115,912	115,968	116,032
	CCO	116,026	115,912	115,968	116,032
	CC	1,493	1,492	1,490	1,489
	CH	1,751	1,718	1,707	1,707
	HH	1,365	1,249	1,258	1,254
	OCC	109,2	109,6	109,6	109,6
	CCO	114,4	114,4	114,4	114,4
14	CC	1,477	1,476	1,473	1,473
15	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

- convergência não satisfatória.

Tabela 4.3a Parâmetros Geométricos Seleccionados para Reagente e Produtos

MP2					
molécula	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
H ₂	HH	0.737	0.738	0.737	0.737
:CH ₂	CH	1.078	1,079	1.072	1.073
	HCH	131.6	132,1	132.3	132.8
·CH ₃	CH	1.079	1.079	1.073	1.074
	HCH	120.0	120.0	120.0	120.0
CH ₄	CH	1.090	1.090	1.084	1.085
	HCH	109.5	109.5	109.5	109.5
H ₂ O	HO	0.969	0.958	0.957	0.957
	HOH	104.0	102.4	103.3	103.4
C ₂ H ₄	CH	1.085	1.085	1.079	1.080
	CC	1.336	1.337	1.332	1.330
	HCC	121.7	121.4	121.3	121.4
	HCH	116.5	117.2	117.3	117.3
C ₂ H ₅ ·	CH	1.093	1.093	1.087	1.088
	CC	1.491	1.493	1.490	1.486
	HCH	111.4	111.4	111.5	111.6
	HCC	111.4	111.4	111.5	111.6
C ₂ H ₆	CH	1.094	1.093	1.087	1.088
	CC	1.527	1.529	1.526	1.523
	HCH	107.8	107.7	107.7	107.7
	HCC	111.1	111.2	111.2	111.2
CH ₃ CHO	CH	1.109	1.111	1.105	1.105
	CC	1.503	1.507	1.504	1.499
	CO	1.224	1.212	1.213	1.210
	HCH	120.3	120.6	120.4	120.4
	C'OH	109.8	109.5	109.6	109.6
C ₂ H ₅ O·	CH	1.098	1.098	1.091	1.093
	CC	1.534	1.538	1.535	1.532
	CO	1.392	1.381	1.382	1.376
	HCC	109.6	109.0	109.2	109.1
	HCH	109.0	109.1	109.1	109.1
	CCO	106.0	106.1	105.8	105.7
C ₂ H ₅ OH	CH	1.094	1.094	1.087	1.088
	CC	1.513	1.516	1.512	1.509
	CO	1.429	1.423	1.427	1.420
	OH	0.971	0.959	0.958	0.959
	HCH	108.8	108.5	108.4	108.3
	CC'H	110.2	109.8	110.0	110.0
	C'OH	107.6	107.8	107.7	107.8
C ₂ H ₅ OCH:	CH	1.090	1.089	-	1.084
	CC	1.426	1.420	-	1.417
	CO	1.336	1.338	-	1.331
	HCH	106.2	106.5	-	106.8
	HCC	111.1	111.1	-	111.2
	OCH	119.9	119.7	-	119.3
	COC	111.3	111.3	-	111.2
CH ₃ CH'OCH ₂ ·	CH	1.094	1.094	1.087	1.089
	CC	1.486	1.489	1.485	1.481
	CO	1.336	1.330	1.329	1.323
	HCC	110.1	110.2	110.3	110.5
	OCH	116.2	116.3	116.5	116.8
	COC	128.1	127.8	128.1	128.6

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

· convergência não satisfatória.

Obs.: Valores comparativos podem ser vistos no Anexo I.

Tabela 4.2a Parâmetros Geométricos Seleccionados para Reagente e Produtos

MP2					
molécula	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
C ₂ H ₅ OCH ₂ [*]	CH	1.094	1.093	1.087	
	CC	1.512	1.515	1.510	
	CO	1.432	1.425	1.429	
	HCH	108.7	108.8	108.7	
	HCC	110.3	110.2	110.4	
	CCO	107.5	107.8	107.6	
	COC	113.9	113.5	113.6	
C ₂ H ₅ OCH ₃	CH	1.093	-	-	-
	CC	1.512	-	-	-
	CO	1.419	-	-	-
	HCH	110.6	-	-	-
	HCC	110.1	-	-	-
	OCH	111.5	-	-	-
	COC	111.5	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH=CH ₃	-	-	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH [*]	-	-	-	-	-
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-	-	-	-	-
CH ₃ CH'OCH'CH ₃	-	-	-	-	-
'CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	-	-	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ [*]	-	-	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH'CH ₃	-	-	-	-	-
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	CH	1.092	-	1.086	1.087
	CC	1.514	-	1.512	1.509
	CO	1.421	-	1.417	1.411
	HCH	108.5	-	108.4	108.4
	HCC	110.1	-	110.1	110.1
	CCO	107.7	-	107.7	107.4
	COC	112.0	-	111.7	111.8

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

^{*} convergência não satisfatória.

Obs.: Valores comparativos podem ser vistos no Anexo I.

Tabela 4.3b Parâmetros Geométricos Seleccionados para Estados de Transição

MP2					
via	Coord.	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-311G(2df,2p)
1	-	-	-	-	-
2	CH	1,085	1,080	1,081	1,081
	CC	1,413	1,414	1,418	1,415
	CO	1,853	1,833	1,836	1,817
	OH	1,232	1,216	1,228	1,216
	COH	112,3	112,2	110,3	110,8
	HCC	118,2	118,0	118,2	118,3
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	CH	1,200	-	-	-
	CC	1,490	-	-	-
	CO	2,300	-	-	-
	OCC	147,7	-	-	-
	HCC	118,5	-	-	-
6	-	-	-	-	-
7	CH	1,779	-	-	-
	CC	1,412	-	-	-
	CCO	120,4	-	-	-
	HH	1,232	-	-	-
8	CH	1,223	-	-	-
	CC	2,251	-	-	-
	HCC	118,2	-	-	-

- convergência não satisfatória.

Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus.

Tabela 4.4a. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos HF/6-31G(d). frequências (cm⁻¹) corrigidas com o fator de 0,8929; energias em hartree; ZPE corrigida com o fator de 0,9135.

Espécies	frequências	Energias	ZPE
H ₂	3702	-1,1268278	0,009663
:CH ₂ t	988, 2649, 2809	-38,9214967	0,016383
:CH ₃	245, 1228, 1228, 2619, 2760, 2760	-39,558992	0,028292
CH ₄	1186, 1186, 1186, 1357, 1357, 2549, 2632, 2632	-40,1951713	0,043643
H ₂ O	1631, 3634, 3740	-76,0107465	0,020989
C ₂ H ₄	715, 873, 877, 1284, 1480, 2647, 1284, 1480, 2647, 2666, 2706, 2727	-78,0317179	0,050033
C ₂ H ₆	132, 367, 694, 864, 888, 1044, 1238, 1283, 1300, 1303, 2520, 2574, 2602, 2643, 2720	-78,5971417	0,057872
C ₂ H ₆	327, 890, 890, 1062, 1338, 1338, 1548, 1580, 1644, 1650, 1650, 3199, 3205, 3249, 3249, 3274, 3274	-79,2287535	0,072860
CH ₃ CHO	152, 547, 856, 964, 1231, 1264, 1536, 1566, 1606, 1616, 2033, 3151, 3206, 3260, 3321	-152,915965	0,054748
C ₂ H ₅ O	262, 426, 440, 973, 974, 1098, 1238, 1375, 1498, 1553, 1627, 1644, 1692, 3199, 3220, 3238, 3291, 32	-153,459848	0,064609
C ₂ H ₅ OH	216, 254, 357, 707, 780, 904, 971, 1035, 1113, 1135, 1235, 1286, 1299, 1312, 1344, 2533, 2553, 2561, 2612, 2622, 3280	-154,075742	0,078589
C ₂ H ₆ OCH: s	53, 208, 333, 429, 600, 702, 742, 890, 976, 1035, 1130, 1193, 1233, 1246, 1260, 1299, 1309, 1325, 2452, 2562, 2599, 2617, 2619, 2652	-191,852352	0,080276
CH ₃ CHOCH ₂ : s	71, 182, 257, 278, 496, 573, 674, 876, 1022, 1082, 1144, 1180, 1301, 1397, 1414, 1439, 1462, 1507, 2832, 2862, 2934, 3006, 3014, 3157	-191,794180	0,079617
C ₆ H ₅ OCH ₂	1469, 1500, 2847, 2870, 2882, 2926, 2929, 2940, 3050	-192,477206	0,092685
C ₂ H ₅ OCH ₃	106, 199, 253, 276, 445, 794, 849, 998, 1090, 1146, 1153, 1176, 1228, 1274, 1378, 1416, 1455, 1460, 1469, 1470, 1481, 1506, 2820, 2837, 2846, 2869, 2873, 2926, 2937, 2948	-193,104865	0,106470
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	46, 85, 206, 245, 418, 477, 704, 794, 842, 888, 952, 991, 1062, 1140, 1159, 1192, 1276, 1312, 1376, 1402, 1425, 1454, 1469, 1500, 1667, 2848, 2872, 2880, 2930, 2942, 2977, 3000, 3073	-230,95308	0,110993
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	97, 105, 195, 297, 417, 478, 696, 797, 860, 917, 1033, 1093, 1156, 1163, 1191, 1241, 1277, 1359, 1377, 1395, 1437, 1454, 1468, 1503, 2753, 2777, 2817, 2823, 2843, 2870, 2928, 2940	-230,838487	0,107218
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	97, 105, 195, 245, 297, 417, 478, 696, 797, 860, 917, 1033, 1093, 1156, 1163, 1191, 1241, 1277, 1359, 1377, 1395, 1437, 1454, 1468, 1503, 2753, 2777, 2817, 2823, 2843, 2870, 2928, 2940	-230,838487	0,107218
CH ₃ CHOCHCH ₃	1377, 1395, 1437, 1454, 1468, 1503, 2753, 2777, 2817, 2823, 2843, 2870, 2928, 2940	230,846641	0,103787
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ :	48, 74, 88, 117, 138, 191, 196, 497, 669, 730, 779, 867, 918, 1027, 1103, 1140, 1236, 1351, 1368, 1393, 1408, 1433, 1442, 1475, 1789, 2792, 2837, 2860, 2876, 2889, 2912, 2920, 2966	-231,51105	0,119210
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	90, 105, 158, 188, 246, 378, 420, 437, 794, 819, 903, 961, 1032, 1066, 1150, 1163, 1164, 1230, 1275, 1366, 1389, 1412, 1442, 1455, 1469, 1483, 1507, 2777, 2820, 2828, 2848, 2868, 2926, 2937, 2971, 3069	-231,52005	0,120498
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	79, 95, 178, 187, 246, 411, 423, 656, 792, 844, 919, 1019, 1046, 1078, 1154, 1162, 1209, 1273, 1344, 1381, 1402, 1428, 1445, 1455, 1462, 1469, 1501, 2833, 2844, 2869, 2879, 2896, 2920, 2927, 2935, 2938	-232,14487	0,134194
	95, 96, 173, 229, 233, 388, 394, 739, 750, 774, 851, 947, 988, 1048, 1059, 1065, 1088, 1168, 1173, 1251, 1276, 1287, 1317, 1352, 1353, 1366, 1368, 1384, 1402, 2643, 2655, 2668, 2669, 2730, 2731, 2793, 2794, 2798, 2798		

Tabela 4.4b. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos HF/6-311G(d,p). frequências (cm⁻¹) corrigidas com o fator de 0,9051; energias em hartree; ZPE corrigida com o fator de 0,9248.

Espécies	frequências	Energias	ZPE
H ₂	4158	-1,132491	0,000968
:CH ₂ t	1088, 2954, 3145	-38,934072	0,016731
:CH ₃	348, 1399, 1399, 2984, 3151, 3151	-39,572916	0,028320
CH ₄	1314, 1314, 1314, 1509, 1509, 2856, 2950, 2950, 2950	-40,209010	0,043453
H ₂ O	1585, 3749, 3835	-76,047012	0,021343
C ₂ H ₄	806, 979, 993, 1036, 1211, 1335, 1434, 1651, 2958, 2979, 3026, 3052	-78,054725	0,049952
C ₂ H ₅	244, 385, 552, 875, 894, 986, 1112, 1235, 1341, 1381, 1446, 1464, 1508, 2857, 2875, 2892, 2939,	-78,619745	0,057739
C ₂ H ₆	278, 749, 749, 903, 1103, 1103, 1275, 1290, 1362, 1362, 1365, 1365, 2739, 2739, 2780, 2780, 2803, 2803	-79,785626	0,068782
CH ₃ CHO	147, 495, 768, 862, 1105, 1134, 1362, 1400, 1429, 1439, 1822, 2792, 2866, 2916, 2966	-152,957916	0,054708
C ₂ H ₅ O	244, 385, 552, 875, 894, 986, 1112, 1235, 1341, 1381, 1446, 1464, 1508, 2857, 2875, 2892, 2939, 2944	-153,501769	0,065015
C ₂ H ₅ OH	247, 280, 405, 798, 878, 1020, 1092, 1163, 1252, 1281, 1378, 1443, 1445, 1466, 1500, 2837, 2859, 2868, 2925, 2935, 3789	-154,125744	0,078820
C ₂ H ₅ OCH: s	60, 236, 375, 487, 685, 792, 835, 1002, 1098, 1164, 1272, 1344, 1382, 1399, 1417, 1449, 1463, 1482, 2758, 2870, 2914, 2932, 2933, 2972	-191,905472	0,082217
CH ₃ CHOCH ₂ : s	69, 169, 252, 282, 503, 557, 699, 877, 1022, 1076, 1136, 1165, 1301, 1389, 1413, 1433, 1454, 1512, 2838, 2868, 2940, 3001, 3011, 3162	-191,847964	0,079447
C ₃ H ₅ OCH ₂	95, 226, 264, 285, 457, 725, 798, 852, 1016, 1086, 1164, 1196, 1240, 1282, 1374, 1416, 1446, 1448, 1466, 1496, 2848, 2871, 2881, 2927, 2929, 2939, 3054	-192,530469	0,092599
C ₂ H ₅ OCH ₃	104, 198, 257, 278, 449, 800, 854, 1005, 1094, 1149, 1159, 1180, 1234, 1281, 1373, 1416, 1446, 1456, 1460, 1466, 1473, 1501, 2820, 2835, 2844, 2868, 2869, 2926, 2936, 2949	-193,158254	0,106329
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	44, 88, 207, 249, 422, 482, 710, 800, 848, 890, 958, 993, 1068, 1146, 1164, 1198, 1284, 1312, 1373, 1399, 1426, 1446, 1465, 1496, 1683, 2850, 2872, 2880, 2931, 2941, 2976, 2996, 3074	-230,015346	0,110973
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	93, 104, 197, 247, 270, 420, 484, 699, 803, 865, 923, 1040, 1100, 1161, 1166, 1196, 1243, 1284, 1354, 1368, 1388, 1437, 1446, 1465, 1498, 2758, 2781, 2822, 2833, 2843, 2871, 2929, 2939	-230,902153	0,107143
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	93, 104, 197, 247, 270, 420, 484, 699, 803, 865, 923, 1040, 1100, 1161, 1166, 1196, 1243, 1284, 1354, 1368, 1388, 1437, 1446, 1465, 1498, 2758, 2781, 2822, 2833, 2843, 2871, 2929, 2939	-230,902153	0,107143
CH ₃ CHOCHCH ₃	1395, 1428, 1439, 1470, 1798, 2790, 2840, 2853, 2869, 2880, 2918, 2926, 2968	-230,928938	0,103396
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	48, 67, 82, 104, 147, 179, 195, 501, 643, 703, 781, 867, 920, 1038, 1109, 1143, 1231, 1334, 1361, 1392, 86, 105, 160, 190, 250, 383, 424, 440, 799, 822, 907, 962, 1038, 1069, 1157, 1167, 1169, 1236, 1282, 1366, 1385, 1408, 1442, 1446, 1465, 1477, 1502, 2779, 2820, 2829, 2847, 2869, 2926, 2936, 2966, 3068	-231,573407	0,119131
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	81, 98, 181, 189, 250, 416, 427, 654, 798, 850, 924, 1018, 1053, 1081, 1160, 1166, 1215, 1281, 1343, 1376, 1398, 1430, 1437, 1447, 1455, 1465, 1496, 2832, 2846, 2870, 2878, 2898, 2922, 2928, 2937, 2938	-231,582153	0,120434
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	87, 104, 185, 246, 255, 419, 423, 792, 807, 848, 914, 1026, 1073, 1153, 1165, 1168, 1181, 1275, 1286, 1364, 1378, 1400, 1441, 1446, 1467, 1489, 1506, 2818, 2832, 2843, 2848, 2868, 2869, 2925, 2926, 2935, 2935	-232,207730	0,120434

Tabela 4.4c. freqüências vibracionais e energias para o éter e produtos HF/6-311G(2d,2p) freqüências (cm⁻¹) energias e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	freqüências	Energias	ZPE
H ₂	4589	-1,133003	0,010455
:CH ₂ t	1208, 3271, 3479	-38,935799	0,018130
:CH ₃	370, 1520, 1520, 3237, 3413, 3413	-39,575510	0,030697
CH ₄	1458, 1458, 1458, 1673, 1673, 3160, 3256, 3256, 3256	-40,212138	0,047040
H ₂ O	1779, 4145, 4240	-76059512,	0,023155
C ₂ H ₄	895, 1083, 1099, 1149, 1347, 1478, 1594, 1826, 3274, 3296, 3346, 3375	-78,065912	0,062590
C ₂ H ₆	168, 468, 864, 1072, 1099, 1298, 1587, 1605, 1609, 3124, 3190, 3222, 3270, 3368	-78,624399	0,74567
C ₂ H ₆	304, 829, 829, 995, 1226, 1417, 1428, 1510, 1510, 1514, 3035, 3036, 3077, 3077, 3102, 3102	-79,560729	0,059258
CH ₃ CHO	177, 549, 853, 953, 1225, 1258, 1513, 1549, 1584, 1596, 2005, 3082, 3169, 3219, 3279	-152,965313	0,070303
C ₂ H ₅ O	264, 426, 603, 966, 981, 1085, 1226, 1368, 1483, 1528, 1604, 1623, 1666, 3159, 3183, 3194, 3249, 3253	-153,508750	0,085274
C ₂ H ₅ OH	264, 293, 448, 881, 968, 1124, 1206, 1287, 1388, 1415, 1527, 1595, 1603, 1624, 1659, 3141, 3162, 3176, 3235, 3244, 4193	-154,133424	0,089011
C ₂ H ₅ OCH: s	72, 262, 417, 545, 762, 878, 920, 1105, 1215, 1291, 1408, 1486, 1533, 1544, 1566, 1607, 1621, 1641, 3039, 3176, 3219, 3239, 3242, 3284	-191,914541	0,086123
CH ₃ CHOCH ₂ : s	86, 185, 279, 315, 562, 617, 784, 970, 1136, 1192, 1258, 1291, 1441, 1544, 1568, 1588, 1613, 1678, 3141, 3169, 3249, 3316, 3328, 3493	-191,587804	0,100171
C ₃ H ₅ OCH ₂	102, 247, 289, 317, 509, 784, 882, 938, 1120, 1201, 1288, 1320, 1366, 1416, 1524, 1564, 1604, 1606, 1624, 1654, 3152, 3177, 3185, 3237, 3240, 3247, 3377	-192,539699	0,115026
C ₂ H ₅ OCH ₃	112, 213, 280, 310, 499, 884, 940, 1108, 1208, 1270, 1274, 1304, 1361, 1415, 1522, 1563, 1604, 1611, 1617, 1623, 1629, 1659, 3120, 3138, 3144, 3173, 3176, 3234, 3244, 3257	-193,937724	0,120146
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	40, 95, 228, 274, 469, 537, 786, 884, 936, 986, 1060, 1102, 1182, 1263, 1289, 1325, 1419, 1457, 1523, 1552, 1579, 1604, 1624, 1655, 1860, 3152, 3179, 3182, 3239, 3249, 3294, 3314, 3398	-231,027226	0,115930
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	106, 113, 220, 273, 307, 466, 537, 775, 887, 954, 1019, 1148, 1214, 1279, 1290, 1320, 1371, 1419, 1496, 1511, 1535, 1586, 1604, 1623, 1655, 3050, 3073, 3121, 3132, 3142, 3177, 3237, 3247	-230,914036	0,115930
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	97, 105, 195, 245, 297, 417, 478, 696, 797, 860, 917, 1033, 1093, 1156, 1163, 1191, 1241, 1277, 1359, 1377, 1395, 1437, 1454, 1468, 1503, 2753, 2777, 2817, 2823, 2843, 2870, 2928, 2940	-230,914036	0,115930
CH ₃ CHOCHCH ₃	50, 72, 85, 110, 170, 190, 208, 555, 684, 774, 866, 959, 1021, 1143, 1229, 1268, 1367, 1475, 1513, 1541, 1547, 1584, 1596, 1627, 1981, 3082, 3140, 3148, 3173, 3186, 3222, 3236, 3281	-230,930057	0,11823
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	95, 116, 179, 212, 275, 430, 472, 491, 883, 909, 1002, 1065, 1145, 1183, 1277, 1285, 1292, 1365, 1417, 1512, 1534, 1561, 1595, 1604, 1623, 1632, 1659, 3073, 3119, 3129, 3146, 3175, 3234, 3244, 3283, 3393	-231,584702	0,128965
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	89, 108, 204, 210, 275, 461, 475, 711, 882, 937, 1020, 1126, 1162, 1195, 1280, 1290, 1340, 1416, 1489, 1526, 1547, 1581, 1593, 1604, 1614, 1623, 1654, 3133, 3149, 3176, 3181, 3203, 3230, 3236, 3246, 3249	-231,593655	0,130349
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ V	94, 115, 207, 269, 280, 464, 471, 876, 891, 935, 1008, 1132, 1185, 1276, 1281, 1290, 1306, 1411, 1422, 1510, 1528, 1547, 1591, 1604, 1604, 1621, 1624, 1646, 1665, 3117, 3133, 3143, 3147, 3175, 3176, 3233, 3234, 3243, 3244	-232,219486	0,145108

Tabela 4.4d. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos HF/6-311G(2df,2p). frequências (cm⁻¹) corrigidas energias e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	freqüências	Energias	ZPE
H ₂	4589	-1,133003	0,010455
:CH ₂ t	1206, 3267, 3474	-38,936054	0,018130
:CH ₃	505, 1408, 1408, 3114, 3289, 3289	-39,856378	0,029646
CH ₄	1457, 1457, 1457, 1670, 1670, 3158, 3256, 3256, 3256	-40,212324	0,047011
H ₂ O	1767, 4143, 4239	-76,051900	0,023122
C ₂ H ₄	891, 1088, 1107, 1150, 1342, 1478, 1590, 1827, 3271, 3293, 3342, 3370	-78,061233	0,054106
C ₂ H ₆	166, 468, 862, 1069, 1099, 1295, 1526, 1583, 1602, 1606, 3119, 3186, 3219, 3268, 3365	-78,625300	0,062498
C ₂ H ₆	305, 827, 827, 994, 1224, 1224, 1416, 1427, 1509, 1509, 1512, 1512, 3032, 3033, 3076, 3076, 3101, 3101	-79,861491	0,074510
CH ₃ CHO	174, 547, 851, 952, 1221, 1259, 1511, 1547, 1581, 1594, 2012, 3077, 3166, 3218, 3275	-152,969351	0,059196
C ₂ H ₅ O ⁺	263, 425, 614, 966, 978, 1085, 1229, 1364, 1481, 1527, 1601, 1620, 1664, 3151, 3178, 3185, 3246, 3249	-153,511772	0,070222
C ₂ H ₅ OH	266, 297, 447, 879, 968, 1121, 1209, 1287, 1379, 1412, 1526, 1591, 1600, 1620, 1656, 3132, 3152, 3169, 3229, 3239, 4189	-154,136224	0,085131
C ₂ H ₅ OCH: s	73, 261, 416, 540, 759, 876, 921, 1106, 1213, 1289, 1406, 1487, 1529, 1539, 1566, 1604, 1618, 1639, 3032, 3172, 3212, 3236, 3239, 3276	-191,916638	0,088872
CH ₃ CHOCH ₂ : s	93, 223, 294, 311, 557, 623, 789, 968, 1134, 1191, 1258, 1290, 1441, 1542, 1564, 1585, 1610, 1677, 3136, 3165, 3245, 3312, 3325, 3488	-191,864560	0,086167
C ₆ H ₅ OCH ₂	102, 246, 288, 315, 507, 774, 880, 939, 1122, 1200, 1288, 1321, 1374, 1413, 1522, 1562, 1601, 1604, 1621, 1652, 3143, 3173, 3176, 3234, 3238, 3243, 3374	-192,545012	0,100039
C ₂ H ₅ OCH ₃	113, 214, 280, 307, 497, 882, 941, 1110, 1208, 1271, 1283, 1305, 1363, 1413, 1521, 1561, 1601, 1610, 1615, 1621, 1628, 1657, 3111, 3131, 3134, 3165, 3171, 3231, 3240, 3251	-193,169583	0,114897
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	7, 96, 222, 273, 468, 534, 785, 882, 934, 989, 1059, 1105, 1181, 1270, 1289, 1327, 1417, 1457, 1521, 1550, 1577, 1601, 1620, 1653, 1861, 3145, 3174, 3175, 3236, 3246, 3291, 3311, 3394	-231,034002	0,119951
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	96;116;174; 210; 275; 424; 470; 488; 881; 908; 1002; 1063; 1147; 1180; 1277; 1291; 1295; 1363; 1415; 1510; 1532; 1557; 1592; 1601; 1620; 1630; 1658; 3063; 3108; 3120; 3137; 3171; 3231; 3240; 3281; 3390	-231,590218	0,128750
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-	-	-
CH ₃ CHOCHCH ₃	50, 71, 85, 109, 170, 189, 209, 552, 684, 766, 864, 958, 1018, 1144, 1225, 1269, 1361, 1473, 1511, 1537, 1545, 1580, 1594, 1625, 1987, 3077, 3135, 3143, 3169, 3183, 3220, 3233, 3277	-230,928336	0,111657
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ :	96, 116, 174, 210, 275, 424, 470, 488, 881, 908, 1002, 1063, 1147, 1180, 1277, 1291, 1295, 1363, 1415, 1510, 1532, 1557, 1592, 1601, 1620, 1630, 1658, 3063, 3108, 3120, 3137, 3171, 3231, 3240, 3281, 3390	-231,590218	0,128750
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	89, 109, 202, 208, 275, 460, 474, 706, 880, 937, 1020, 1123, 1163, 1194, 1281, 1290, 1347, 1414, 1488, 1524, 1545, 1579, 1590, 1601, 1610, 1620, 1653, 3127, 3140, 3171, 3173, 3199, 3227, 3233, 3242, 3245	-231,599415	0,130168
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ V	97, 115, 205, 269, 280, 463, 470, 875, 889, 935, 1008, 1134, 1183, 1275, 1290, 1291, 1306, 1408, 1420, 1508, 1526, 1545, 1590, 1601, 1618, 1621, 1644, 1663, 3108, 3124, 3133, 3137, 3170, 3171, 3230, 3230, 3239, 3239	-232,224700	0,144913

- convergência não satisfatória.

Tabela 4.4e. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos B3LYP/6-31G(d) . frequências (cm⁻¹) corrigidas com o fator de 0,9613; energias em hartree; ZPE corrigida com o fator de 0,9804.

Espécies	frequências	Energias	ZPE
H ₂	4412	-1,176482	0,000995
:CH ₂ t	1159, 3141, 3339	-39,150020	0,017082
:CH ₃	485, 1354, 1354, 2994, 3162, 3162	-39,838292	0,029230
CH ₄	1400, 1400, 1400, 1605, 1605, 3036, 3130, 3130, 3130	-40,518389	0,044326
H ₂ O	1699, 3983, 4075	-76,387789	0,020749
C ₂ H ₄	857, 1046, 1064, 1106, 1290, 1420, 1529, 1756, 3145, 3166, 3212, 3240	-78,587458	0,050224
C ₂ H ₆	160, 450, 829, 1028, 1056, 1245, 1467, 1522, 1540, 1544, 2998, 3063, 3094, 3141, 3235	-79,157867	0,058484
	293, 795, 795, 956, 1177, 1177, 1361, 1371, 1450, 1450, 1454, 2915, 2916, 2957, 2957, 2981, 2981	-79,830417	0,073760
CH ₃ CHO	167, 525, 818, 915, 1174, 1210, 1453, 1487, 1519, 1532, 1934, 2958, 3044, 3094, 3148	-153,830119	0,054730
C ₂ H ₆ O	262, 426, 440, 973, 974, 1098, 1238, 1375, 1498, 1553, 1627, 1644, 1692, 3199, 3220, 3238, 3291, 32	-154,368945	0,065152
C ₂ H ₅ OH	216, 254, 357, 707, 780, 904, 971, 1035, 1113, 1135, 1235, 1286, 1299, 1312, 1344, 2533, 2553, 2561, 2612, 2622, 3280	-155,039006	0,083855
C ₂ H ₅ OCH: s	70, 251, 400, 519, 729, 842, 886, 1064, 1166, 1239, 1352, 1430, 1470, 1479, 1505, 1542, 1555, 1576, 2914, 3050, 3088, 3111, 3113, 3150	-193,110424	0,083100
CH ₃ CHOCH ₂ s	89, 215, 283, 299, 536, 599, 758, 931, 1090, 1145, 1210, 1240, 1385, 1482, 1503, 1524, 1547, 1612, 3015, 3042, 3120, 3184, 3196, 3353	-193,033293	0,079941
C ₆ H ₅ OCH ₂	98, 237, 277, 303, 487, 744, 846, 903, 1079, 1153, 1238, 1270, 1321, 1359, 1463, 1501, 1539, 1542, 1558, 1588, 3022, 3050, 3053, 3109, 3113, 3118, 3244	-193,681198	0,093111
C ₂ H ₅ OCH ₃	256, 285, 430, 845, 930, 1078, 1162, 1237, 1326, 1358, 1467, 1529, 1538, 1558, 1592, 3010, 3030, 3047, 3104, 3113, 4027	-194,344307	0,106798
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	33, 80, 201, 250, 421, 480, 680, 795, 801, 830, 946, 956, 1056, 1119, 1147, 1189, 1262, 1306, 1359, 1387, 1409, 1456, 1471, 1493, 1671, 2890, 2924, 2944, 3013, 3019, 3021, 3067, 3151	-232,429906	0,108950
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-	-	-
CH ₃ CHOCHCH ₃	48, 68, 81, 105, 163, 182, 201, 531, 657, 737, 831, 920, 978, 1100, 1178, 1220, 1308, 1416, 1453, 1477, 1485, 1519, 1532, 1562, 1910, 2958, 3014, 3021, 3047, 3060, 3095, 3108, 3150	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	92, 112, 167, 202, 264, 408, 452, 469, 847, 873, 963, 1022, 1102, 1134, 1228, 1241, 1245, 1310, 1360, 1451, 1473, 1497, 1530, 1539, 1557, 1567, 1594, 2945, 2988, 2999, 3015, 3048, 3106, 3115, 3154, 3258	-232,988580	0,119430
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	85, 105, 194, 200, 264, 442, 456, 678, 846, 900, 980, 1079, 1118, 1148, 1231, 1240, 1295, 1359, 1430, 1465, 1485, 1518, 1528, 1539, 1548, 1557, 1589, 3006, 3019, 3048, 3050, 3075, 3102, 3108, 3116, 3120	-	-
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	93, 111, 197, 259, 269, 445, 451, 841, 855, 898, 969, 1090, 1138, 1226, 1240, 1241, 1256, 1353, 1365, 1450, 1467, 1485, 1528, 1539, 1539, 1556, 1558, 1580, 1599, 2987, 3003, 3012, 3016, 3047, 3048, 3105, 3105, 3113, 3114	-233,663459	0,134808

- convergência não satisfatória.

Tabela 4.4f. freqüências vibracionais e energias para o éter e produtos B3LYP/6-311G(d,p) freqüências (cm⁻¹) energias em e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	freqüências	Energias	ZPE
H ₂	4420	-1,179571	0,010070
:CH ₂ t	1056, 3119, 3360	-39,164471	0,017165
:CH ₃	505, 1403, 1403, 3105, 3284, 3284	-39,853757	0,029578
CH ₄	1342, 1342, 1342, 1561, 1561, 3026, 3133, 3133, 3133	-40,533748	0,044588
H ₂ O	1639, 3810, 3907	-76,404820	0,021314
C ₂ H ₄	835, 973, 974, 1066, 1239, 1380, 1472, 1692, 3122, 3137, 3193, 3221	-78,613978	0,050808
C ₂ H ₆	107, 477, 813, 980, 1062, 1192, 1400, 1465, 1483, 2943, 3035, 3078, 3139	-79,183652	0,058992
C ₂ H ₆	307, 827, 998, 1219, 1219, 1409, 1425, 1505, 1508, 1508, 3026, 3026, 3072, 3097, 3097	-79,856260	0,074375
CH ₃ CHO	158, 509, 777, 883, 1126, 1135, 1376, 1426, 1460, 1471, 1823, 2858, 3022, 3077, 3137	-153,881698	0,060052
C ₂ H ₅ O	259,383,583,901, 931, 967, 1131, 1257, 1307, 1387, 1471, 1502, 1543, 2940, 2977, 3045, 3122, 3133	-154,415212	0,065698
C ₂ H ₅ OH	251, 287, 418, 827, 903, 1035, 1109, 1181, 1278, 1303, 1407, 1462, 1481, 1503, 1531, 2964, 2988, 3034, 3102, 3106, 3841	-154,088124	0,079761
C ₂ H ₅ OCH: s	40, 166, 314, 525, 706, 843, 883, 976, 1108, 1159, 1172, 1260, 1343, 1425, 1484, 1492, 1503, 1711, 2995, 3051, 3119, 3131, 3161, 3253	-193,178485	0,083873
CH ₃ CHOCH ₂ : s	42, 203, 297, 310, 521, 570, 654, 909, 1035, 1117, 1171, 1229, 1374, 1430, 1450, 1464, 1489, 1532, 2978, 3001, 3102, 3150, 3160, 3320	-193,091685	0,080896
C ₆ H ₆ OCH ₂	89, 239, 294, 296, 475, 586, 822, 859, 1038, 1112, 1178, 1216, 1270, 1299, 1400, 1428, 1477, 1484, 1503, 1523, 2988, 3025, 3038, 3096, 3106, 3111, 3246	-193,749588	0,093862
C ₂ H ₅ OCH ₃	113, 209, 263, 286, 465, 828, 867, 1026, 1117, 1152, 1165, 1198, 1235, 1300, 1400, 1429, 1479, 1482, 1483, 1502, 1507, 1534, 2943, 2961, 2967, 2997, 3036, 3103, 3108, 3108	-194,402145	0,107679
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-		
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-		
CH ₃ CHOCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	85, 105, 134, 197, 254, 412, 439, 454, 827, 834, 931, 970, 1064, 1098, 1153, 1168, 1185, 1231, 1298, 1378, 1407, 1430, 1452, 1483, 1491, 1504, 1533, 2852, 2907, 2951, 2973, 3036, 3104, 3108, 3153, 3265	-233,057040	0,120438
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	100, 104, 193, 249, 255, 434, 438, 822, 834, 858, 945, 1049, 1096, 1150, 1171, 1179, 1201, 1295, 1301, 1383, 1406, 1415, 1453, 1483, 1483, 1502, 1504, 1521, 1539, 2945, 2957, 2972, 2973, 3035, 3036, 3103, 3103, 3107, 3107	-233,732162	0,136006

* convergência não satisfatória.

Tabela 4.4g. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos B3LYP/6-311G(2d,2p) frequências (cm⁻¹) energias e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	frequências	Energias	ZPE
H ₂	4421	-1,180013	0,010071
:CH ₂ t	1064, 3126, 3363	-39,166018	0,017207
·CH ₃	504, 1411, 1411, 3114, 3290, 3290	-39,856023	0,029658
CH ₄	1346, 1346, 1346, 1568, 1568, 3038, 3138, 3138	-40,536535	0,044709
H ₂ O	1666, 3809, 3903	-76,452117	0,021366
C ₂ H ₄	838, 975, 976, 1071, 1250, 1384, 1483, 1696, 3129, 3143, 3198, 3226	-78,617872	0,050961
C ₂ H ₅ ⁺	105, 477, 815, 985, 1059, 1199, 1406, 1472, 1488, 1489, 2951, 3042, 3083, 3147, 3245	-79,187658	0,059145
C ₂ H ₆	304, 829, 829, 995, 1226, 1417, 1428, 1510, 1510, 1514, 3035, 3036, 3077, 3077, 3102, 3102	-79,860729	0,074567
CH ₃ CHO	165, 511, 778, 884, 1130, 1137, 1382, 1429, 1467, 1476, 1821, 2860, 3030, 3081, 3140	-153,882688	0,055338
C ₂ H ₃ O ⁺	248, 383, 610, 898, 926, 970, 1131, 1259, 1305, 1389, 1478, 1507, 1544, 2948, 2985, 3054, 3128, 3138, 3133	-154,421296	0,065841
C ₂ H ₅ OH	239, 271, 418, 826, 900, 1031, 1108, 1183, 1283, 1304, 1410, 1463, 1489, 1509, 1535, 2977, 2998, 3042, 3106, 3109, 3838	-155,095358	0,079822
C ₂ H ₅ OCH: s	19, 158, 315, 528, 707, 849, 884, 981, 1110, 1159, 1174, 1262, 1349, 1434, 1486, 1497, 1507, 1711, 3007, 3059, 3130, 3136, 3166, 3257	-193,177075	0,084033
CH ₃ CHOCH ₂ : s			
C ₆ H ₅ OCH ₂	86, 234, 289, 297, 477, 566, 822, 857, 1037, 1112, 1180, 1218, 1268, 1301, 1404,, 1428, 1483, 1490,1508, 1526, 2998, 3032, 3047, 3108, 3111, 3115, 3253	-193,747895	0,093969
C ₂ H ₅ OCH ₃	112, 202, 255, 288, 467, 827, 863, 1024, 1116, 1147, 1166, 1198, 1234, 1301, 1403, 1428, 1480, 1488, 1490, 1505, 1511, 1535, 2955, 2973, 2976, 3007, 3044, 3108, 3112, 3113	-194,109450	0,107821
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-		
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-		
CH ₃ CHOCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	70, 105, 128, 198, 247, 410, 439, 454, 827, 835, 934, 968, 1063, 1098, 1152, 1169, 1186, 1230, 1300, 1379, 1411,1434, 1456, 1490, 1492, 1509, 1534, 2863, 2910, 2960, 2979, 3044, 3108, 3112, 3161, 3272,	-233,067281	0,135927
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	-39, 73, 185, 210, 217, 428, 438, 810, 823, 854, 945, 1055, 1096, 1154, 1166, 1179, 1197, 1292, 1298, 1380, 1401, 1411, 1451, 1480, 1480, 1499, 1503, 1518, 1537, 2970, 2982, 2998, 2999, 3059, 3059, 3128,3128, 3131, 3132	-233,732101	0,135927

* convergência não satisfatória

Tabela 4.4h. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos B3LYP/6-31G(2df,2p) frequências (cm⁻¹) energias e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	frequências	Energias	ZPE
H ₂	4421	-1,180013	0,010071
:CH ₂ t	1062, 3126, 3362	-39,166257	0,017203
:CH ₃	505, 1408, 1408, 3114, 3289, 3289	-39,856378	0,029646
CH ₄	1347, 1347, 1347, 1566, 1566, 3035, 3137, 3137, 3137	-40,536771	0,044688
H ₂ O	1658, 3806, 3902	-76,452764	0,021337
C ₂ H ₄	836, 978, 982, 1072, 1247, 1383, 1479, 1696, 3129, 3143, 3198, 3225	-78,619486	0,050958
C ₂ H ₅	105, 481, 814, 983, 1061, 1197, 1405, 1471, 1486, 1486, 2947, 3039, 3081, 3144, 3241	-79,188658	0,059099
C ₂ H ₆	305, 827, 827, 994, 1224, 1224, 1416, 1427, 1509, 1509, 1512, 1512, 3032, 3033, 3076, 3076, 3101, 3101	-79,861491	0,074510
CH ₃ CHO	165, 510, 777, 884, 1128, 1139, 1382, 1429, 1465, 1475, 1826, 2860, 3027, 3079, 3138	-153,886153	0,055320
C ₂ H ₅ O	248, 382, 619, 897, 927, 970, 1135, 1256, 1303, 1388, 1477, 1505, 1544, 2942, 2979, 3051, 3126, 3136	-154,423980	0,065804
C ₂ H ₅ OH	240, 273, 418, 825, 901, 1030, 1109, 1182, 1275, 1302, 1409, 1459, 1487, 1507, 1533, 2973, 2995, 3039, 3105, 3107, 3836	-155,097786	0,079748
C ₂ H ₅ OCH:	-		
CH ₃ CHOCH ₂	-		
C ₃ H ₅ OCH ₂	87, 234, 288, 296, 476, 551, 821, 860, 1040, 1111, 1181, 1217, 1278, 1299, 1404, 1427, 1483, 1489, 1506, 1525, 2992, 3024, 3043, 3108, 3109, 3113, 3253	-193,752309	0,093893
C ₂ H ₅ OCH ₃	112, 203, 256, 286, 466, 827, 965, 1027, 1116, 1156, 1168, 1199, 1235, 1300, 1402, 1427, 1480, 1487, 1489, 1504, 1510, 1535, 2949, 2968, 2970, 3002, 3041, 3106, 3109, 3109	-194,414925	0,107764
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-		
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-		
CH ₃ CHOCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ V	101, 104, 193, 243, 250, 434, 439, 821, 832, 857, 944, 1050, 1095, 1156, 1172, 1179, 1203, 1296, 1302, 1384, 1409, 1417, 1452, 1488, 1488, 1505, 1507, 1523, 1540, 2946, 2959, 2970, 2972, 3040, 3041, 3105, 3105, 3108, 3108	-233,747114	0,136093

- convergência não satisfatória.

Tabela 4.4i. freqüências vibracionais e energias para o éter e produtos MP2/6-31G(d) freqüências (cm⁻¹) corrigidas com o fator de 0,9434; energias em hartree; ZPE corrigida com o fator de 0,9676.

Espécies	freqüências	Energias	ZPE
H ₂	4534	-1,144141	0,009994
:CH ₂ t	1193, 3249, 3470	-39,003386	0,01744
:CH ₃	403, 1481, 1481, 3219, 3408, 3408	-39,688751	0,029537
CH ₄	1414, 1414, 1414, 1625, 1625, 3107, 3244, 3244, 3244	-40,332552	0,044822
H ₂ O	1736, 3775, 3916	-76,153896	0,02078
C ₂ H ₄	849, 939, 990, 1084, 1265, 1414, 1520, 1719, 3213, 3230, 3299, 3321	-78,285028	0,050354
C ₂ H ₅	156, 463, 839, 1029, 1108, 1248, 1469, 1538, 1552, 1557, 3070, 3155, 3199, 3245, 3353	-78,712669	0,059474
C ₂ H ₆	337, 851, 851, 1048, 1271, 1271, 1464, 1491, 1569, 1569, 1573, 1573, 3108, 3110, 3185, 3185, 3205, 3205	-79,494741	0,074653
CH ₃ CHO	148, 514, 798, 925, 1167, 1169, 1438, 1466, 1527, 1534, 1795, 2992, 3105, 3186, 3236	-153,346919	0,05511
C ₂ H ₅ O	266, 396, 663, 932, 985, 1025, 1171, 1301, 1374, 1453, 1546, 1565, 1608, 3073, 3127, 3130, 3224, 3234	-153,855249	0,066291
C ₂ H ₅ OH	264, 315, 426, 846, 936, 1078, 1145, 1222, 1311, 1336, 1455, 1509, 1549, 1566, 1598, 3061, 3103, 3118, 3210, 3220, 3778	-154,516970	0,079456
C ₂ H ₅ OCH: s	74, 188, 328, 527, 726, 820, 905, 983, 1128, 1187, 1205, 1289, 1373, 1466, 1530, 1556, 1569, 1742, 3082, 3162, 3189, 3231, 3245, 3345	-192,471455	0,083436
CH ₃ CHOCH ₂ : s	157, 191, 295, 516, 544, 603, 687, 918, 1084, 1155, 1171, 1247, 1420, 1476, 1527, 1534, 1560, 1747, 3058, 3148, 3182	-192,396112	
	3197, 3198, 3364		0,081513
C ₅ H ₅ OCH ₂	94, 255, 303, 309, 486, 787, 846, 892, 1082, 1152, 1221, 1254, 1298, 1333, 1441, 1481, 1534, 1549, 1565, 1588, 3075, 3120, 3132, 3177, 3212, 3223, 3335	-193,023175	
C ₂ H ₅ OCH ₃	111, 219, 277, 295, 479, 850, 897, 1071, 1153, 1198, 1200, 1239, 1271, 1334, 1443, 1482, 1530, 1549, 1552, 1564, 1571, 1598, 3038, 3058, 3080, 3121, 3122, 3212, 3217, 3223	-193,674535	0,107912
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-		
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-		
CH ₃ CHOCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	95, 96, 173, 229, 233, 388, 394, 739, 750, 774, 851, 947, 988, 1048, 1059, 1065, 1088, 1168, 1173, 1251, 1276, 1287, 1317, 1352, 1353, 1366, 1368, 1384, 1402, 2643, 2655, 2668, 2669, 2730, 2731, 2793, 2794, 2798, 2798	-232,845644	0,136145

* convergência não satisfatória

Tabela 4.4j. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos MP2/6-311G(d,p). frequências (cm⁻¹) energias e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	freqüências	Energias	ZPE
H ₂	4533	-1,160273	0,010328
:CH ₂ t	1161, 3201, 3432	-39,033152	0,017755
:CH ₃	413, 1447, 1447, 3178, 3371, 3371	-39,707237	0,030129
CH ₄	1364, 1364, 1364, 1580, 1580, 3073, 3211, 3211, 3211	-40,379234	0,045469
H ₂ O	1668, 3904, 4011	-76,263971	0,021831
C ₂ H ₄	828, 914, 971, 1073, 1236, 1384, 1481, 1681, 3178, 3195, 3268, 3294	-78,344262	0,051261
C ₂ H ₆	163, 462, 820, 999, 1091, 1218, 1422, 1496, 1510, 1511, 3038, 3122, 3168, 3207, 3319	-78,902961	0,060478
C ₂ H ₆	332, 833, 833, 1034, 1241, 1241, 1421, 1449, 1524, 1524, 1526, 1526, 3081, 3081, 3155, 3155, 3177, 3177	-79,570889	0,075895
CH ₃ CHO	157, 509, 784, 905, 1142, 1144, 1393, 1447, 1484, 1494, 1792, 2946, 3077, 3160, 3205	-153,442579	0,056134
C ₂ H ₆ O	270, 395, 707, 921, 1004, 1009, 1165, 1287, 1354, 1413, 1502, 1524, 1573, 3046, 3095, 3104, 3194, 3200	-153,959110	0,067807
C ₂ H ₆ OH	234, 288, 422, 836, 926, 1068, 1140, 1205, 1300, 1327, 1418, 1488, 1500, 1525, 1557, 3080, 3086 3179, 3185, 3912	-154,636678	0,081367
C ₂ H ₆ OCH: s	80, 194, 326 526, 722, 803, 900, 980, 1121, 1181, 1200, 1280, 1349, 1434, 1505, 1516, 1533, 1711, 3052, 3128, 3164, 3200, 3212, 3320	-192,596446	0,085286
CH ₃ CH'OCH ₂ : s	151, 188, 295, 504, 531, 575, 680, 907, 1055, 1137, 1158, 1235, 1395, 1439, 1487, 1501, 1516, 1737, 3025, 3118, 3158, 3167, 3171, 3338	-192,523636	0,083079
C ₆ H ₆ OCH ₂	91, 250, 302, 309, 484, 736, 835, 887, 1075, 1134, 1204, 1246, 1295, 1321, 1413, 1454, 1503, 1510, 1525, 1549, 3051, 3089, 3105, 3150, 3182, 3189, 3309	-193,157238	0,096132
C ₂ H ₆ OCH ₃	96, 208, 267, 291, 474, 836, 892, 1066, 1136, 1187, 1195, 1223, 1260, 1319, 1411, 1454, 1501, 1501, 1505, 1524, 1533, 1559, 3014, 3028, 3055, 3089, 3090, 3184, 3186, 3190	-193,816237	0,109983
C ₂ H ₆ OC ₂ H ₆	98, 112, 170, 178, 208, 424, 438, 784, 801, 873, 963, 1098, 1116, 1177, 1211, 1211, 1262, 1301, 1308, 1387, 1405, 1424, 1461, 1493, 1500, 1515, 1520, 1535, 1557, 3099, 3112, 3120, 3155, 3157, 3159, 3182, 3244, 3252, 3260	-233,0152162	0,138919

Tabela 4.4k. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos MP2/6-311G(2d,2p), frequências (cm⁻¹), energias e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	frequências	Energias	ZPE
H ₂	4529	-1,162765	0,010317
:CH ₂ t	1162, 3202, 3433	-39,006561	0,017763
·CH ₃	431, 1454, 1454, 3180, 3369, 3369	-39,719032	0,030202
CH ₄	1371, 1371, 1371, 1600, 1600, 3087, 3214, 3214, 3214	-40,393494	0,045663
H ₂ O	1685, 3876, 3989	-76,286479	0,021755
C ₂ H ₄	835, 935, 974, 1081, 1247, 1385, 1494, 1682, 3173, 3192, 3263, 3290	-78,924691	0,051373
C ₂ H ₅ ·	146, 460, 824, 1006, 1078, 1220, 1433, 1506, 1519, 1521, 3044, 3124, 3168, 3211, 3321	-79,594623	0,060558
C ₂ H ₆	317, 836, 836, 1021, 1242, 1242, 1433, 1449, 1537, 1537, 1538, 3088, 3089, 3156, 3156, 3179, 3179	-153,480299	0,076030
CH ₃ CHO	165, 510, 786, 900, 1144, 1145, 1403, 1448, 1492, 1502, 1775, 2942, 3082, 3158, 3205	-153,997722	0,056177
C ₂ H ₅ O·	258, 391, 730, 916, 989, 1014, 1153, 1289, 1352, 1415, 1511, 1533, 1573, 3049, 3102, 3104, 3195, 3201	-154,678909	0,067829
C ₂ H ₅ OH	248, 283, 419, 833, 917, 1056, 1125, 1200, 1295, 1324, 1424, 1484, 1512, 1533, 1560, 3047, 3088, 3092, 3179, 3185, 3889	-	-
C ₂ H ₅ OCH:	-	-192,574048	0,082946
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ :	138, 180, 295, 459, 522, 565, 677, 901, 1057, 1138, 1145, 1234, 1401, 1442, 1497, 1510, 1526, 1734, 3030, 3117, 3160, 3169, 3170, 3343	-193,207973	0,095960
C ₆ H ₅ OCH ₂ :	93, 249, 300, 305, 482, 682, 832, 874, 1061, 1131, 1198, 1240, 1278, 1318, 1418, 1448, 1514, 1515, 1531, 1550, 3057, 3094, 3108, 3157, 3182, 3188, 3316	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₃	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-	-	-
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-	-	-
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ :	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₃	-	-	-
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	96, 108, 194, 255, 264, 433, 444, 827, 841, 865, 960, 1073, 1115, 1172, 1186, 1192, 1218, 1313, 1318, 1400, 1421, 1431, 1469, 1512, 1513, 1529, 1532, 1544, 1561, 3014, 3022, 3054, 3059, 3092, 3092, 3179, 3179, 3185, 3185	-233,079338	0,138613

- convergência não satisfatória.

Tabela 4.4I. frequências vibracionais e energias para o éter e produtos MP2/6-311G(2df,2p), frequências (cm⁻¹), energias e ZPE em hartree; sem fator de correção.

Espécies	frequências	Energias	ZPE
H ₂	4529	-1,162765	0,010317
:CH ₂ t	1145, 3214, 3445	-39,050152	0,017779
·CH ₃	472, 1442, 1442, 3187, 3377, 3377	-39,728929	0,030293
CH ₄	1359, 1359, 1359, 1589, 1589, 3086, 3221, 3221, 3221	-40,404096	0,045570
H ₂ O	1673, 3875, 3992	-76,305376	0,021730
C ₂ H ₄	831, 967, 987, 1084, 1250, 1387, 1486, 1687, 3187, 3205, 3276, 3302	-78,389170	0,051596
C ₂ H ₆	141, 469, 821, 997, 1090, 1215, 1421, 1497, 1510, 1511, 3044, 3128, 3174, 3223, 3333	-78,946854	0,060541
C ₂ H ₆	323, 832, 832, 1030, 1236, 1236, 1423, 1438, 1529, 1529, 1529, 3090, 3091, 3163, 3163, 3185, 3185	-79,617300	0,075958
CH ₃ CHO	167, 508, 786, 906, 1143, 1145, 1393, 1443, 1482, 1493, 1795, 2958, 3084, 3164, 3212	-153,525149	0,056222
C ₂ H ₅ O	260, 389, 734, 918, 996, 1013, 1163, 1282, 1341, 1405, 1502, 1524, 1565, 3050, 3103, 3107, 3201, 3207	-154,040638	0,067801
C ₂ H ₅ OH	253, 292, 418, 829, 922, 1060, 1137, 1197, 1288, 1319, 1414, 1475, 1504, 1524, 1553, 3047, 3089, 3093, 3185, 3190, 3881	-154,040638	0,081266
C ₂ H ₅ OCH: s	27, 177, 315, 525, 719, 846, 899, 992, 1125, 1183, 1192, 1279, 1356, 1438, 1498, 1517, 1528, 1717, 3063, 3140, 3183, 3208, 3222, 3328	-192,706312	0,085377
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ s	128, 177, 293, 428, 520, 561, 668, 906, 1048, 1133, 1159, 1228, 1394, 1434, 1488, 1500, 1518, 1752, 3032, 3121, 3169, 3184, 3186, 3357	-192,632546	0,082896
C ₈ H ₅ OCH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-		
C ₂ H ₅ OC:CH ₃	-		
CH ₃ CH ₂ OCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	-		
C ₂ H ₅ OCHCH ₃	-		
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ - C ₂ v	99, 113, 194, 258, 266, 433, 446, 823, 837, 870, 963, 1086, 1116, 1183, 1191, 1195, 1215, 1308, 1315, 1390, 1412, 1423, 1463, 1504, 1504, 1520, 1524, 1537, 1554, 3015, 3023, 3057, 3061, 3093, 3185, 3185, 3190, 3190	-233,149121	0,138587

- convergência não satisfatória

Tabela 4.5a frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por HF/6-31G(d) para estados de transição, $f = 0,8929$, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) corrigidas por $f = 0,9135$ (em hartree)

via	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	2068i, 68, 105, 173, 213, 254, 461, 504, 567, 774, 790, 798, 872, 973, 1036, 1106, 1107, 1149, 1194, 1205, 1272, 1344, 1376, 1407, 1427, 1455, 1466, 1492, 1494, 1644, 2821, 2863, 2880, 2919, 2934, 2945, 2987, 3012, 3072	-231,994788	0,138188
5	627i, 88, 120, 219, 225, 286, 371, 414, 545, 644, 791, 854, 876, 926, 1052, 1065, 1110, 1193, 1225, 1286, 1360, 1373, 1377, 1409, 1413, 1450, 1451, 1466, 1481, 1663, 2737, 2824, 2850, 2905, 2914, 2915, 2960, 3114, 3249	-231,9519779	0,138279
6	731i, 64, 86, 128, 201, 243, 338, 417, 634, 795, 817, 921, 1020, 1027, 1121, 1156, 1162, 1184, 1216, 1276, 1304, 1362, 1383, 1408, 1417, 1454, 1468, 1477, 1505, 1975, 2837, 2860, 2865, 2872, 2884, 2931, 2943, 2967, 2974	-231,9598166	0,139534
7	1948i, 47, 172, 196, 253, 384, 433, 459, 499, 549, 792, 822, 859, 950, 974, 1011, 1070, 1096, 1156, 1233, 1274, 1349, 1367, 1382, 1406, 1427, 1453, 1468, 1489, 1590, 1646, 2877, 2904, 2937, 2951, 2962, 2991, 3040, 3053	-231,9346292	0,133996
8	1456i, 34, 60, 145, 229, 262, 298, 461, 504, 718, 788, 821, 859, 1008, 1037, 1108, 1148, 1169, 1211, 1231, 1276, 1363, 1386, 1419, 1426, 1454, 1465, 1469, 1494, 2260, 2861, 2872, 2886, 2896, 2930, 2933, 2943, 2973, 3016	-231,9727186	0,138831
9	1492i, 53, 152, 171, 252, 279, 378, 434, 527, 635, 680, 715, 790, 869, 966, 1038, 1098, 1117, 1225, 1245, 1345, 1368, 1397, 1417, 1427, 1451, 1468, 1472, 1532, 1713, 2832, 2837, 2887, 2893, 2894, 2923, 2934, 2992, 3104	-231,9380077	0,136523
10	682i, 89, 11, 180, 243, 256, 410, 415, 542, 681, 793, 849, 867, 909, 977, 1040, 1098, 1140, 1155, 1163, 1204, 1271, 1281, 1358, 1388, 1427, 1449, 1455, 1469, 1504, 2789, 2828, 2851, 2869, 2877, 2905, 2927, 2937, 3525	-231,9592532	0,135790
11	1405i, 73, 117, 192, 244, 266, 412, 427, 499, 700, 787, 849, 928, 971, 1045, 1072, 1148, 1159, 1177, 1263, 1274, 1378, 1397, 1417, 1436, 1455, 1466, 1468, 1494, 1556, 2229, 2859, 2860, 2871, 2908, 2914, 2929, 2941, 2941	-231,9730304	0,135538
12	1682i, 87, 138, 207, 347, 424, 444, 463, 548, 719, 814, 877, 885, 922, 1042, 1046, 1095, 1139, 1175, 1206, 1233, 1251, 1274, 1336, 1384, 1436, 1446, 1451, 1475, 1549, 1840, 2843, 2864, 2919, 2939, 2952, 3024, 3037, 3121	-231,9724023	0,135094
13	525i, 121, 141, 149, 186, 238, 383, 477, 479, 565, 637, 865, 887, 891, 968, 1037, 1043, 1070, 1105, 1123, 1242, 1302, 1389, 1397, 1402, 552, 1446, 1447, 1464, 1482, 2820, 2821, 2896, 2896, 2935, 2935, 2957, 2996, 3006	-231,9566375\	0,134319
14	2493i, 128, 170, 229, 332, 408, 436, 506, 571, 777, 802, 822, 839, 919, 974, 990, 1077, 1144, 1175, 1219, 1249, 1258, 1288, 1340, 1382, 1397, 1429, 1433, 1440, 1484, 1732, 2806, 2829, 2843, 2872, 2877, 2900, 3008, 3119	-231,8464589	0,133200

Tabela 4.5b frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por HF/6-311G(d,p) para estados de transição, $f = 0,9051$, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) corrigidas por $f = 0,9248$ (em hartree)

via	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1740i, 73, 109,197, 238, 256,448, 494, 626,776, 795, 800,878, 1020, 1056,1070, 1126, 1151,1208, 1238, 1274,1339, 1375, 1411,1424, 1449, 1462,570, 1488, 1813,2859, 2869, 2909,210, 2928, 2941,2955, 2988, 3036	-232,0655516	0,137123
5	591i, 91, 123,211, 228, 285,379, 419, 540,643, 786, 852,865, 919, 1056,1066, 1109, 1188,1218, 1285, 1350,1361, 1369, 1405,1407, 1439, 1447,1458, 1476, 1684,2731, 2829, 2850,2905, 2915, 2918,2966, 3101, 3237	-232,018885	0,136197
6	600i, 57, 88,127, 199, 247,330, 425, 630,800, 816, 922,1027, 1033, 1118, 1160, 1169, 1185,1209, 1282, 1310,1361, 1377, 1418,1447, 1456, 1465, 1489, 1508, 1930,2837, 2857, 2864,2873, 2880, 2932,2942, 2964, 2971	-232,0313216	0,137688
7	1540i, 31, 166,195, 253, 321,409, 433, 480,542, 795, 825,834, 956, 1007,1020, 1072, 1099,257, 1248, 1285,1368, 1372, 1375,1410, 1431, 1447,1466, 1485, 1594,1720, 2880, 2911,2940, 2953, 2957,2995, 3022, 3047	-232,0110627	0,132156
8	1376i, 41, 71,148, 237, 275,295, 468, 501,708, 794, 840,866, 1016, 1049, 1110, 1157, 1164,1208, 1230, 1283,1360, 1380, 1419,1422, 1447, 1448,1464, 1492, 2264,2861, 2872, 2881,2894, 2928, 2931,2942, 2970, 3019	-232,0428105	0,137059
9	1515i, 55, 149,170, 242, 278,374, 434, 522,627, 673, 706,770, 869, 974,1038, 1100, 1119,1227, 1231, 1345,1373, 1391, 1403,1422, 1443, 1460,1461, 1534, 1692,2832, 2838, 2883,2890, 2893, 2923,2925, 2980, 3095	-232,0045314	0,134260
10	568i, 86, 101,180, 243, 256,402, 418, 521,599, 796, 815,861, 886, 957,1042, 1089, 1134,1151, 1160, 1175,1263, 1284, 1358,1383, 1425, 1442,1447, 1465, 1499,2783, 2829, 2852,2869, 2881, 2896,2928, 2936, 3709	-232,0317143	0,133697
11	1280i, 74, 122,195, 249, 272,418, 430, 529,715, 793, 853,931, 987, 1048,1074, 1135, 1159,1168, 1246, 1279,1373, 1388, 1417,1432, 1447, 1460,1464, 1492, 1643,2444, 2857, 2860,2871, 2909, 2911,2929, 2940, 2940	-232,0457998	0,134555
12	1674i, 88, 136,210, 344, 423,447, 468, 546,717, 811, 864,884, 917, 1039,1044, 1096, 1137,1152, 1190, 1232,1250, 1276, 1339, 1376, 1435, 1439,1445, 1472, 1546,1869, 2828, 2864,2920, 2937, 2950,3024, 3030, 3116	-232,0399335	0,133057
13	552i, 105, 142,146, 189, 241,373, 479, 486,551, 649, 869,879, 903, 967,1012, 1045, 1078,1108, 1127, 1252,1304, 1380, 1389,1397, 1440, 1440,1442, 1457, 1481,2821, 2822, 2900,2900, 2938, 2939,2980, 2994, 3007	-232,0233622	0,132477
14	2006i, 124, 195,224, 324, 366,443, 534, 573,764, 797, 817,838, 920, 957,994, 1078, 1128,1147, 1181, 1255,1281, 1295, 1342,1378, 1393, 1416,1425, 1437, 1477,2225, 2813, 2825,2841, 2869, 2875,2903, 2990, 3104	-231,9207467	0,132270

Tabela 4.5c frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por HF/6-311G(2d,2p) para estados de transição, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) (em hartree)

Via	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1944i, 81, 122,220, 257, 282,493, 544, 688,856, 877, 883,970, 1127, 1168,1184, 1246, 1273,1337, 1372, 1409,1480, 1524, 1557,1577, 1604, 1617,1631, 1645, 1984,3153, 3171, 3205,3232, 3237, 3246,3266, 3304, 3352	-232,0768585	0,137274
5	655i, 99, 134,,241, 245, 317,420, 462, 601,714, 867, 938,956, 1013, 1165,1175, 1227, 1313,1347, 1421, 1495,1507, 1511, 1551,1556, 1592, 1603,1613, 1631, 1855,3007, 3123, 3150,3207, 3217, 3224,3275, 3426, 3574	-232,0318353	0,136367
6	642i, 62, 96,141, 217, 271,362, 471, 696,883, 902, 1019,1134, 1144, 1235,1282, 1292, 1307,1337, 1415, 1447,1503, 1525, 1564,1601, 1612, 1619,1649, 1674, 2123,3129, 3151, 3156,3175, 3184, 3237,3246, 3274, 3282	-232,04359	0,137788
7	1674i, 20, 183,216, 279, 346,448, 473, 532,594, 879, 912,925, 1056, 1118,1130, 1184, 1215,1285, 1379, 1419,1510, 1515, 1522,1558, 1585, 1602,1622, 1639, 1760,1896, 3183, 3212,3245, 3260, 3269,3300, 3334, 3365	-232,0245704	0,132222
8	1527i, 37, 68,161, 260, 303,328, 520, 553,777, 875, 930,954, 1123, 1159,1228, 1278, 1290,1332, 1362, 1415,1504, 1528, 1566,1573, 1601, 1601,1619, 1647, 2493,3157, 3174, 3185,3191, 3232, 3235,3246, 3281, 3338	-232,0546885	0,137148
9	1694i, 67, 165,188, 266, 308,415, 481, 582,692, 747, 785,856, 960, 1084,1153, 1216, 1236,1358, 1363, 1486,1520, 1540, 1547,1576, 1596, 1616,1617, 1703, 1874,3128, 3138, 3182,3193, 3195, 3227,3229, 3293, 3416	-232,0163213	0,133736
10	640i, 95, 111,199, 267, 282,444, 463, 575,662, 879, 899,950, 979, 1055,1151, 1203, 1254,1275, 1281, 1298,1394, 1417, 1498,1530, 1572, 1592,1602, 1619, 1655,3066, 3121, 3142,3172, 3179, 3197,3232, 3240, 4068	-232,0432059	0,133736
11	-		
12	1857i, 96, 150,229, 379, 469,494, 517, 604,791, 895, 952,978, 1016, 1150,1166, 1210, 1255,1273, 1313, 1361,1381, 1413, 1482,1522, 1591, 1593,1598, 1628, 1710,2063, 3117, 3165,3223, 3243, 3263,3341, 3351, 3441	-232,0518705	0,133237
13	648i, 129, 163,165, 209, 271,420, 539, 540,622, 728, 962,975, 1014, 1070,1138, 1159, 1202,1237, 1247, 1383,1449, 1531, 1539,1551, 1594, 1594,1596, 1612, 1641,3118, 3119, 3200,3203, 3218, 3244, 3244, 3307, 3317	-232,035511	-0,132733
14	2258i, 132, 210,241, 360, 407,488, 570, 631,847, 883, 905,929, 1010, 1063,1095, 1193, 1268,1271, 1305, 1388,1414, 1433, 1486,1528, 1543, 1569,1576, 1590, 1634,2341, 3095, 3120,3134, 3160, 3174,3197, 3309, 3431	-231,9328565	0,132093

- convergência não satisfatória.

Tabela 4.5d frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por HF/6-311G(2df,2p) para estados de transição, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) (em hartree)

via	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1974i, 82,124,222, 253, 283, 497,543,689,858,879,884,968, 1123, 1166,1182, 1244, 1273, 1341, 1367, 1414, 1495,1525,1559,1579,1606,1620,, 1633,1646,1976,3159,3175,3210,3235,3241,3249,3274, 3308, 3360,	-232,0815532	0,137081
5	650i, 99, 133,239, 244, 317,421, 464, 602,715, 869, 940,957, 1016, 1164,1178, 1229, 1313,1348, 1422, 1498,1509, 1513, 1554,1560, 1595, 1606,1616, 1634, 1865,3016, 3128, 3154,3211, 3221, 3227,3279, 3428, 3576	-232,0358105	0,136170
6	657i, 62, 97,141, 219, 271,364, 472, 697,885, 901, 1021,1133, 1145, 1235,1281, 1286, 1306,1336,,1418, 1448,1506, 1527, 1566,1604, 1609, 1623,1648, 1669, 2129,3138, 3158, 3165,3179, 3188, 3240,3250, 3277, 3289	-232,0490304	0,137640
7	1666i, 21, 182,218, 279, 339,449, 475, 534,593, 882, 912,926, 1057, 1117,1128, 1185, 1216,1286, 1382, 1422,1512, 1516, 1524,1560, 1588, 1605,1625, 1641, 1759,1901, 3187, 3220,3249, 3263, 3271,3308, 3338, 3368	-232,0308243	0,132070
8	1528i, 43, 71,162, 261, 305,328, 522, 553,778, 877, 929,954, 1121, 1159,1228, 1276, 1287,1334, 1362, 1417,1508, 1530, 1568,575, 1602, 1604,1622, 1650, 2492,3165, 3179, 3189,3198, 3237, 3241,3250, 3284, 3341	-232,060386	0,136973
9	1692i, 70, 164,189, 265, 310,414, 480, 583,688, 745, 781,854, 961, 1086,1151, 1216, 1237,1360, 1366, 1488,1519, 1542, 1547,1578, 1599, 1620,1621, 1705, 1876,3133, 3141, 3188,3195, 3198, 3229,3231, 3297, 3421	-232,0223955	0,134409
10	646i, 94, 111,201, 268, 282,446, 464, 578,664, 881, 905,953, 980, 1057,1150, 1207, 1254,1268, 1283, 1300,1396, 1419, 1500,1532, 1575, 1594,1605, 1623, 1656,3076, 3129, 3151,3176, 3186, 3202,3235, 3244, 4058	-232,0486295	0,133534
11	-		
12	1851i, 95, 150,228, 381, 468,493, 518, 603,791, 898, 952,978, 1015, 1151,1162, 1213, 1257,1275, 1315, 1364,1383, 1413, 1481,1524, 1594, 1595,1601, 1629, 1712,2066, 3123, 3170,3227, 3247, 3267,3346, 3355, 3446	-232,0567821	0,133098
13	629i, 108, 158,162, 211, 269,411, 533, 541,615, 722, 964,973, 1007, 1071,1132, 1160, 1201,1233, 1248, 1382,1446, 1533, 1541,1551, 1596, 1596,1599, 1615, 1643,3122, 3123, 3206,3207, 3247, 3247,3252, 3313, 3323	-232,0423537	0,132697
14	2281i, 132, 206,240, 361, 409,488, 569, 631,849, 884, 906,930, 1012, 1064,1096, 1195, 1265,1278, 1307, 1389,1415, 1435, 1487,1531, 1545, 1572,1579, 1593, 1636,2308, 3103, 3125,3142, 3168, 3178,3204, 3315, 3436	-231,9384608	0,131976

- convergência não satisfatória

Tabela 4.5e frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por B3LYP/6-31G(d) para estados de transição, $f = 0,9613$, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) corrigidas por $f = 0,9804$ (em hartree)

vía	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1890i, 75, 104,179, 253, 300,479, 516, 529,781, 795, 828,867, 911, 1015,1064, 1104, 1139,1197, 1205, 1260,1341, 1364, 1382,1425, 1456, 1466, 1486, 1496, 1544,2833, 2920, 2932,2997, 3011, 3027,3039, 3101, 3131	-233,5480333	0,129281
5	478i, 83, 117,215, 230, 275,372, 407, 508,645, 797, 862,908, 936, 1051 1059, 1075, 1172,1222, 1270, 1341,1346, 1362, 1376,1422, 1451, 1453,1467, 1487, 1909,2759, 2873, 2925,2964, 2995, 2999,3014, 3144, 3277	-233,5185523	0,129793
6	-		
7	2302i, 61, 164,198, 254, 408,432, 445, 528,694, 708, 794,827, 951, 1027 1054, 1092, 1103,1144, 1219, 1249,1274, 1337, 1344,1386, 1397, 1456, 1471, 1482, 1519,1652, 2927, 2945,2981, 3013, 3022,3047, 3063, 3163	-233,4780717	0,125206
8	1153i, 46, 76,119, 219, 251,315, 448, 472,653, 728, 788,832, 971, 999 1089, 1101, 1137,1208, 1240, 1259,1356, 1386, 1407,1413, 1456, 1458 1467, 1483, 2224,2899, 2915, 2945,955, 2963, 3013,3020, 3070, 3094	-233,5233048	0,129093
9	-		
10	-		
11	-		
12	1092i, 82, 137,196, 329, 412,425, 458, 552,690, 817, 860,890, 913, 942,1019, 1067, 1084,1151, 1186, 1194,1234, 1261, 1328,1366, 1435, 1444,1451, 1485, 1546,2129, 2822, 2929,2993, 3016, 3018,3088, 3094, 3173	-233,5388477	0,126113
13	365i, 132, 141,191, 213, 238,428, 469, 479,639, 658, 863,881, 910, 977,1031, 1033, 1056,1105, 1129, 1205,1297, 1377, 1383,1398, 1431, 1444,1445, 1466, 1476,2872, 2874, 2964,2964, 3007, 3007,3036, 3040, 3169	-233,5314423	0,126622
14	1229i, 132, 201,260, 343, 436,462, 536, 585,667, 732, 793,800, 887, 926,940, 1040, 1067,1116, 1143, 1228,1250, 1280, 1320,1330, 1371, 1416,1427, 1449, 1459,1995, 2872, 2899,2951, 2952, 3012,3029, 3076, 3124	-233,4231826	0,124441

* convergência não satisfatória.

Tabela 4.5f frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por B3LYP/6-311G(d,p) para estados de transição, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE (em hartree))

via	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1955i, 75, 104,188, 261, 301,503, 529, 545,809, 824, 851,893, 948, 1041 1106, 1135, 1172,1232, 1237, 1299,1373, 1399, 1415,1461, 1483, 1498 1518, 1526, 1608,2934, 3017, 3026,3091, 3105, 3118,3130, 3197, 3228	-233,6234037	0,127980
5	478i, 86, 118,215, 238, 284,391, 424, 526,669, 819, 885,926, 960, 1078 1087, 1104, 1196,1252, 1299, 1364,1370, 1390, 1404,1449, 1477, 1485 1495, 1520, 1977,2846, 2966, 3019,3058, 3089, 3093,3111, 3237, 3378	-233,5920262	0,128241
6	-		
7	2283i, 59, 163,204, 258, 371,433, 454, 536,702, 757, 822,854, 979, 1055,1114, 1134, 1157,1179, 1253, 1288,1302, 1358, 1384,1417, 1429, 1485,1504, 1517, 1542,1762, 3022, 3040,3073, 3108, 3116,3134, 3155, 3266	-233,5541187	0,123899
8	1174i, 46, 68,121, 223, 258,322, 459, 485,664, 747, 815,854, 1000, 1025 1114, 1128, 1169,1235, 1269, 1297,1390, 1414, 1436,1441, 1483, 1484 1499, 1515, 2250,2986, 3013, 3039,3052, 3055, 3107,3115, 3164, 3188	-233,5962844	0,127412
9	- sem		
10	- convergência		
11	- satisfatória		
12	1144i, 89, 142,197, 341, 425,439, 478, 569,712, 843, 883,911, 938, 979 1045, 1098, 1119,1165, 1194, 1243,1256, 1298, 1361,1394, 1471, 1473 1479, 1514, 1581,2179, 2903, 3024,3088, 3109, 3111,3182, 3190, 3273	-233,6134864	0,124605
13	407i, 133, 145,196, 220, 249,446, 496, 500,671, 672, 891919, 932, 1002 1041, 1058, 1091,1135, 1162, 1241,1331, 1405, 1411,1423, 1464, 1473 1474, 1495, 1507,2968, 2969, 3060,3061, 3103, 3104,3134, 3139, 3256	-233,6026395	0,125249
14	1447i, 139, 211,290, 352, 462,482, 561, 617,717, 763, 814,829, 916, 962 980, 1073, 1098,1149, 1176, 1267,1294, 1316, 1350,1358, 1399, 1445 1459, 1477, 1493,1968, 2966, 2999,3042, 3062, 3102,3111, 3170, 3211	-233,4975082	0,123202

Tabela 4.5h freqüências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por B3LYP/6-311G(2df,2p) para estados de transição, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE (em hartree))

via	freqüências vibracionais	Energia	ZPE
2	1968i, 74, 104, 188, 255, 304, 505, 530, 546, 809, 823, 849, 894, 957, 1042 1113i, 1140, 1174, 1235, 1241, 1300, 1368, 1401, 1413, 1467, 1488, 1502 1521, 1528, 1605, 2939, 3016, 3032, 3095, 3107, 3125, 3134, 3200, 3229	-233,637310	0,128151
5	490i, 83, 116, 202, 246, 287, 390, 424, 533, 669, 820, 884, 929, 961, 1077 1088, 1104, 1201, 1256, 1301, 1366, 1374, 1393, 1403, 1452, 1481, 1490 1498, 1523, 1967, 2844, 2970, 3025, 3063, 3093, 3096, 3114, 3244, 3382	-233,349556	0,128371
6	-		
7	2279i, 59, 164, 204, 256, 363, 433, 455, 537, 707, 742, 821, 854, 979, 1058 1101, 1129, 1151, 1180, 1255, 1290, 1309, 1355, 1385, 1422, 1434, 1490 1507, 1520, 1548, 1751, 3026, 3045, 3075, 3111, 3118, 3145, 3160, 3266	-233,574626	0,123948
8	-		
9	-		
10	-		
11	-		
12	1153i, 90, 144, 195, 341, 428, 442, 478, 569, 714, 844, 886, 911, 939, 997 1048, 1098, 1121, 1164, 1195, 1247, 1259, 1300, 1364, 1397, 1475, 1480 1483, 1517, 1585, 2181, 2904, 3029, 3090, 3112, 3116, 3187, 3192, 3274	-233,627941	0,124833
13	433i, 133, 146, 197, 226, 252, 448, 505, 512, 678, 683, 893, 934, 937, 1006 1061, 1063, 1105, 1146, 1164, 1244, 1338, 1411, 1416, 1431, 1469, 1477 1478, 1499, 1512, 2972, 2973, 3065, 3065, 3106, 3106, 3137, 3141, 3193	-233,514551	0,125577
14	1444i, 138, 209, 292, 351, 463, 483, 561, 614, 718, 761, 815, 832, 918, 964 980, 1072, 1102, 1151, 1178, 1268, 1293, 1316, 1349, 1361, 1401, 1449 1463, 1481, 1498, 1962, 2967, 3000, 3038, 3057, 3107, 3116, 3174, 3213	-233,512257	0,123283

* convergência não satisfatória

Tabela 4.5i frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por MP2/6-31G(d) para estados de transição, f = 0,9434, energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) corrigidas por f = 0,9676 (em hartree)

vía	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1938i, 83, 110,204, 263, 340,487, 523, 559,783, 798, 816,870, 953, 1033 1089, 1109, 1137,1200, 1213, 1260,1343, 1357, 1389,1424, 1461, 1471 1487, 1500, 1529,2871, 2934, 2964,3007, 3019, 3034,3036, 3097, 3125	-232,7236565	0,132523
5	740i, 97, 129,212, 290, 308,354, 413, 550,654, 822, 885,933, 957, 1052 1072, 1076, 1173,1247, 1316, 1349,1366, 1372, 1398,1442, 1455, 1461 1473, 1540, 1839,2856, 2893, 2931,2976, 3021, 3021,3027, 3096, 3238	-232,6856656	0,133530
6	-		
7	2307i, 63, 162,203, 262, 370,426, 438, 524,671, 770, 797,837, 955, 1043 1098, 1129, 1139,1151, 1211, 1243,1251, 1336, 1340,1383, 1396, 1462 1475, 1487, 1504,1767, 2920, 2944,2981, 3021, 3030,3041, 3063, 3174	-232,6410676	0,128145
8	1261i, 44, 80,137, 227, 259,314, 457, 479,655, 766, 791,838, 994, 1015 1101, 1122, 1143,1201, 1250, 1262,1353, 1390, 1407,1419, 1458, 1461 1472, 1487, 2126,2870, 2917, 2943,2956, 2972, 3030,3042, 3073, 3098	-232,690304	0,131878

- convergência não satisfatória

Tabela 4.5j frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por MP2/6-311G(d,p) para estados de transição, , energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) (em hartree)

vía	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1968i, 58, 67,198, 219, 361,509, 534, 593,796, 818, 828,902, 1005, 1083 1140, 1163, 1181,1245, 1275, 1314,1402, 1427, 1443,1470, 1499, 1512 1531, 1551, 1667,3055, 3118, 3147,3189, 3211, 3221,3226, 3285, 3321	-232,9026583	0,131007

Tabela 4.5k frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por MP2/6-311G(2d,2p) para estados de transição, , energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) (em hartree)

via	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1986i, 104, 146,233, 297, 365,527, 559, 589,818, 835, 845,904, 1015, 1065 1139, 1160, 1187,1245, 1252, 1323,1415, 1426, 1439,1482, 1514, 1526 1541, 1546, 1630,2997, 3064, 3087,3132, 3148, 3161,3165, 3225, 3262	-232,9670515	0,130687

Tabela 4.5l frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas por MP2/6-311G(2df,2p) para estados de transição, , energias eletrônicas "single point" e energia do ponto zero (ZPE) (em hartree)

via	frequências vibracionais	Energia	ZPE
2	1937i, 104, 147,234, 297, 371,533, 559, 594,814, 826, 842,910, 1026, 1079 1141, 1174, 1184,1249, 1259, 1318,1408, 1416, 1430,1473, 1506, 1519 1534, 1542, 1632,3000, 3067, 3091,3139, 3157, 3168,3176, 3232, 3274	-232,9514411	0,130820

Tabela 4.6a Resumo dos resultados - Energias/ kcal.mol⁻¹ - Entropia / cal.mol⁻¹.K⁻¹ - Temperatura: 298,15 K

Hartree-Fock/6-31G(d)															
Ativação									Reação						
via	Ea	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K [#]	LogK [#]	A/10 ¹³ .s ⁻¹	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k	k'
1	-	-	-	-	-	-	-	-	48,5	47,7	34,3	7,2x10 ⁻²⁶	-25,1	-	-
2	88,7	88,8	2,59	88,0	2,9x10 ⁻⁶⁵	-64,5	9,33	13,6	14,0	38,6	9,08	2,2x10 ⁻⁷	-6,7	8,8x10 ⁻⁵²	3,8x10 ⁻⁶
3	-	-	-	-	-	-	-	-	61,0	43,9	47,9	7,4x10 ⁻³⁶	-35,1	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	37,9	67,7	16,5	8,0x10 ⁻¹³	-12,1	-	-
5	115	116	2,51	115	4,7x10 ⁻⁸⁵	-84,3	9,00	14,0	-3,41	39,5	-15,2	1,4x10 ⁻¹¹	11,1	4,5x10 ⁻⁷¹	6,6x10 ⁻¹²
6	112	112	4,34	110	1,0x10 ⁻⁸¹	-81,0	17	14,2	64,9	40,8	54,41	1,3x10 ⁻⁴⁰	-39,9	1,3X10 ⁻⁶⁸	5,6x10 ⁻¹¹
7	124	124	1,59	123	3,5x10 ⁻⁹¹	-90,5	5,64	13,8	33,3	31,8	24,0	3,39x10 ⁻¹⁸	-17,5	7,1x10 ⁻⁷⁸	4,5x10 ⁻¹⁴
8	103	103	6,19	101	3,9x10 ⁻⁷⁵	-74,4	57,1	14,8	56,6	37,2	45,6	3,98x10 ⁻³⁴	-33,4	1,8x10 ⁻⁷¹	1,8x10 ⁻⁸
9	123	123	3,08	122	1,4x10 ⁻⁹⁰	-89,9	11,9	14,1	91,8	39,0	80,2	1,58x10 ⁻⁵⁹	-58,8	8,1x10 ⁻⁷⁷	1,6x10 ⁻¹³
10	110	110	2,23	109	1,2x10 ⁻⁸⁰	-79,9	7,80	13,9	103	31,3	93,4	3,18x10 ⁻⁶⁹	-68,5	1,8X10 ⁻⁶⁷	7,1X10 ⁻¹¹
11	101	101	2,00	100	3,4x10 ⁻⁷⁴	-73,5	6,94	13,8	103	31,3	93,4	3,18x10 ⁻⁶⁹	-68,5	6,3X10 ⁻⁶¹	5,8X10 ⁻⁹
12	101	101	0,12	101	1,8x10 ⁻⁷⁴	-73,7	2,70	13,4	33,4	68,3	13,0	2,74x10 ⁻¹⁰	-9,56	2,5X10 ⁻⁶¹	2,3x10 ⁻⁹
13	110	101	2,00	100	3,4x10 ⁻⁷⁴	-73,5	6,94	13,8	96,4	41,7	83,9	2,93x10 ⁻⁶²	-61,5	1,6x10 ⁻⁶⁷	6,3x10 ⁻¹¹
14	179	178	-1,78	179	7,5x10 ⁻¹³²	-131	1,03	13,0	-	-	-	-	-	6,2x10 ⁻¹¹⁹	7,7x10 ⁻²⁷
15	-	-	-	-	-	-	-	-	76,5	31,4	67,1	6,01x10 ⁻⁵⁰	-49,2	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	71,6	31,0	62,4	1,87x10 ⁻⁴⁶	-45,7	-	-

* estados de transição não localizados

Tabela 4.6b Resumo dos resultados - Energias= kcal.mol⁻¹ - Entropia = cal.mol⁻¹.K⁻¹ - Temperatura: 298,15 K

Hartree-Fock/6-311G(d,p)											
Ativação						Reação					
	Ea	$\Delta S^\ddagger$	$A/10^{13} s^{-1}$	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k	k'
1	-	-	-	-	47,7	47,13	33,67	$2,1 \times 10^{25}$	-24,6	-	-
2	84,3	1,89	4,4	13,6	13,49	38,55	2,94	$7,0 \times 10^{-3}$	-2,2	$7,0 \times 10^{-49}$	$1,7 \times 10^{-5}$
3	-	-	-	-	56,5	43,48	45,41	$5,1 \times 10^{34}$	-33,3	-	-
4	-	-	-	-	26,04	71,73	4,65	$3,9 \times 10^{-4}$	-3,4	-	-
5	113	2,36	5,5	13,7	-4,71	39,06	-16,36	$9,8 \times 10^{11}$	12,0	$8,0 \times 10^{-70}$	$1,1 \times 10^{-11}$
6	106	4,62	17	14,2	64,9	40,75	54,41	$1,3 \times 10^{40}$	-39,9	$3,3 \times 10^{-64}$	$1,2 \times 10^{-9}$
7	124	1,59	11	14	33,3	31,82	23,8	$3,6 \times 10^{-18}$	-17,4	$1,4 \times 10^{-77}$	$8,7 \times 10^{-14}$
8	103	11,19	470	15,7	56,6	37,17	45,6	$3,7 \times 10^{34}$	-33,4	$1,5 \times 10^{-60}$	$1,4 \times 10^{-14}$
9	-	-	-	-	91,8	39,00	80,2	$1,6 \times 10^{59}$	-58,8	-	-
10	110	2,23	2,8	13,4	103	31,27	93,4	$3,4 \times 10^{69}$	-68,5	$6,4 \times 10^{-68}$	$2,5 \times 10^{-11}$
11	-	-	-	-	103	31,27	93,4	$3,4 \times 10^{69}$	-68,5	-	-
12	97,8	0,18	1,8	13,3	28,68	68,09	7,12	$6,0 \times 10^{-6}$	-5,2	$3,6 \times 10^{-59}$	$7,6 \times 10^{-9}$
13	151	2,13	11	14	96,4	41,71	83,9	$3,1 \times 10^{62}$	-61,5	$2,2 \times 10^{-97}$	$1,1 \times 10^{-19}$
14	219	-1,9	2,8	13,4	103	31,27	93,4	$3,4 \times 10^{69}$	-68,5	$8,0 \times 10^{-148}$	$3,8 \times 10^{-35}$
15	-	-	-	-	76,5	31,39	67,1	$6,5 \times 10^{50}$	-49,2	-	-
16	-	-	-	-	71,6	31,03	62,4	$1,8 \times 10^{46}$	-45,7	-	-

Tabela 4.6c Resumo dos resultados - Energias/ kcal.mol⁻¹ - Entropia / cal.mol⁻¹.K⁻¹ - Temperatura: 298,15 K

Hartree-Fock/6-311G(2df,2p)															
Ativação										Reação					
via	Ea	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K [#]	logK [#]	A/10 ¹³ s ⁻¹	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k	k'
1	-	-	-	-	-	-	-	-	48,6	47,06	34,6	4,3x10 ⁻²⁶	-25,4		
2	84,9	85,0	1,86	84,4	1,4x10 ⁻⁶²	-61,9	6,4x10 ¹³	13,8	12,0	38,61	2,96	6,7x10 ⁻³	-2,2	3,7x10 ⁻⁴⁹	1,8x10 ⁻⁵
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-122	43,91	-135	8,1x10 ⁹⁸	-98,9		
4	-	-	-	-	-	-	-	-	17,3	67,49	-2,82	1,2x10 ²	2,1		
5	110	105	2,35	133	4,1x10 ⁻⁹⁸	-97,4	8,3x10 ¹³	13,9	-4,82	44,92	-16,42	1,1x10 ¹²	12,0	1,9 x10 ⁻⁶⁷	7,5 x10 ⁻¹¹
6	102	103	4,65	101	6,8x10 ⁻⁷⁵	-74,2	2,6x10 ¹⁴	14,4	63,6	40,76	51,4	1,9x10 ⁻³⁸	-37,7	4,4 x10 ⁻⁶¹	1,3 x10 ⁻⁰⁸
7	110	110	4,15	109	9,6x10 ⁻⁸¹	-80,0	2,0x10 ¹⁴	14,3	25,4	35,58	15,0	1,0x10 ⁻¹¹	-11,0	4,6 x10 ⁻⁶⁷	1,8 x10 ⁻¹⁰
8	94,7	95,1	6,06	93,3	4,1x10 ⁻⁸⁶	-68,4	5,4x10 ¹⁴	14,7	50,6	36,77	39,7	8,3x10 ⁻³⁰	-29,1	2,0 x10 ⁻⁵⁵	1,1 x10 ⁻⁰⁶
9	117	117	3,04	116	5,7x10 ⁻⁸⁶	-85,2	1,2x10 ¹⁴	14,1	83,7	38,33	76,4	1,0x10 ⁻⁵⁶	-56,0	2,0 x10 ⁻⁷²	3,2 x10 ⁻¹²
10	100	100	2,58	99,4	1,3x10 ⁻⁷³	-72,9	9,3x10 ¹³	14,0						4,6 x10 ⁻⁶⁰	1,3 x10 ⁻⁰⁸
11															
12	94,6	94,4	0,19	94,3	7,0x10 ⁻⁷⁰	-69,1	2,8x10 ¹³	13,4	21,8	67,90	4,22	8,1x10 ⁻⁴	-3,09	1,3 x10 ⁻⁵⁶	5,9 x10 ⁻⁰⁸
13	103	104	2,14	103	3,3x10 ⁻⁷⁶	-75,5	7,4x10 ¹³	13,9	82,0	43,05	75,1	8,4x10 ⁻⁵⁶	-55,1	2,3 x10 ⁻⁶²	2,3 x10 ⁻⁰⁹
14	168	163	-1,58	168	4,1x10 ⁻¹²⁴	-123	1,1x10 ¹³	13,1						7,7x10 ⁻¹¹¹	2,1 x10 ⁻²⁴
15	-								72,7	30,86	63,3	3,8x10 ⁻⁴⁷	-46,4		
16	-								67,7		58,5	1,3x10 ⁻⁴³	-42,9		

* estados de transição não localizados

Tabela 4.6e Resumo dos resultados - Energias/ kcal.mol⁻¹ - Entropia / cal.mol⁻¹.K⁻¹ - Temperatura: 298,15 K

B3LYP/6-31G(d)														
via	Ativação							Reação						
	Ea	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K [#]	logK [#]	A/10 ¹³ s ⁻¹	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k
1	-	-	-	-	-	-	-	-	79,9	47,42	65,8	6,0x10 ⁻⁴⁹	-48,2	
2	67,3	67,4	2,26	66,7	1,3x10 ⁻⁴⁹	-48,9	7,9	13,9	23,7	38,48	12,2	1,2x10 ⁻⁹	-8,94	3,6X10 ⁻³⁶
3	-	-	-	-	-	-	-	-	84,1	43,43	71,2	6,5x10 ⁻⁵³	-52,1	
4	-	-	-	-	-	-	-	-	43,8	66,97	22,4	3,8x10 ⁻¹⁷	-16,4	
5	86,1	86,2	1,64	85,3	2,9x10 ⁻⁵³	-62,5	5,8	13,8	-1,25	38,91	-12,9	2,6x10 ⁹	9,42	4,4X10 ⁻⁵⁰
6									100	40,55	110	1,9x10 ⁻⁸¹	-80,7	
7	109	109	3,43	108	4,4x10 ⁻⁸⁰	-79,4	14	14,2						1,7X10 ⁻⁶⁶
8	82,7	83,1	6,51	81,2	3,0x10 ⁻⁶⁰	-59,5	67	14,8	18,4	38,10	7,09	6,4x10 ⁻⁸	-5,20	1,6X10 ⁻⁴⁶
9	-								65,2	42,05	52,7	2,3x10 ⁻³⁹	-38,6	3,8X10 ⁻³⁹
10	-													
11	-													
12	71,0	71,0	1,07	70,7	1,6x10 ⁻⁵²	-51,8	4,3	13,6	34,2	68,00	13,9	6,2x10 ⁻¹¹	-10,2	2,0X10 ⁻⁷²
13	76,0	76,2	1,64	75,7	3,2x10 ⁻⁵⁶	-55,5	5,8	13,8						8,0X10 ⁻⁴³
14	143	142	-1,96	143	1,7x10 ⁻¹⁰⁵	-105	0,94	13,0						1,4X10 ⁻⁹²
15	-								102	30,69	92,0	3,7x10 ⁻⁶⁸	-67,4	
16	-													

* estados de transição não localizados

Tabela 4.6f Resumo dos resultados - Energias/ kcal.mol⁻¹ - Entropia / cal.mol⁻¹.K⁻¹ - Temperatura: 298,15 K
B3LYP/6-311G(2d,2p)

B3LYP/6-311G(2d,2p)															
Ativação									Reação						
via	Ea	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K [#]	logK [#]	A/10 ¹³ s ⁻¹	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k	k'
1	-	-	-	-	-	-	-	-	72,1	49,46	57,3	9,6x10 ⁻⁴³	-42,0		
2	57,1	57,5	4,20	56,2	5,9x10 ⁻⁴²	-41,2	2,1x10 ¹⁴	14,3	9,9	40,46	-2,19	4,1x10 ¹	1,6	2,9x10 ⁻²⁸	7,0
3	-	-	-	-	-	-	-	-	74,8	45,30	61,32	1,1x10 ⁻⁴⁵	-45,0		
4	-	-	-	-	-	-	-	-	22,6	68,62	0,825	2,5x10 ⁻¹	-0,605		
5	76,5	77,0	5,14	75,5	4,6x10 ⁻⁵⁶	55,3	3,4x10 ¹⁴	14,5	-9,62	40,53	-21,7	8,2x10 ¹⁵	15,9	2,8x10 ⁻⁴²	6,5x10 ⁻³
6									92,4	42,52	79,7	3,4x10 ⁻⁵⁹	-58,5		
7	97,5	98,0	3,71	96,8	1,0x10 ⁻⁷¹	-71,0	1,6x10 ¹⁴	14,2						5,4x10 ⁻⁵⁸	7,8x10 ⁻⁸
8	73,5	74,3	9,34	71,5	3,7x10 ⁻⁵³	-52,4	2,8x10 ¹⁵	15,4	8,88	41,89	-3,60	4,4x10 ²	2,64	3,7x10 ⁻³⁹	2,4x10 ⁻¹
9	-														
10	-														
11	-														
12	61,2	61,4	2,83	60,6	3,9x10 ⁻⁴⁵	-44,4	1,0x10 ¹⁴	14,0	23,1	69,53	2,38	1,8x10 ⁻²	-1,75	1,4x10 ⁻³¹	4,2
13	68,2	68,7	3,40	67,1	2,3x10 ⁻⁵⁰	-49,6	1,4x10 ¹⁴	14,1						1,4x10 ⁻³⁶	1,7x10 ⁻¹
14	-														
15	-								93,1	34,67	84,2	1,8x10 ⁻⁶²	-61,7		
16	-														

* estados de transição não localizados

Tabela 4.6g Resumo dos resultados - Energias/ kcal.mol⁻¹ - Entropia / cal.mol⁻¹.K⁻¹ - Temperatura: 298,15 K

B3LYP/6-311G(2df,2p)															
Ativação								Reação							
via	Ea	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K [#]	logK [#]	A/10 ¹³ s ⁻¹	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k	k'
1	-	-	-	-	-	-	-	-	72,1	44,46	57,3	9,6x10 ⁻⁴³	-42,0		
2	63,9	64,0	2,14	87,4	8,6x10 ⁶⁵	-64,1	7,4x10 ¹³	13,9	16,3	38,35	4,82	2,9x10 ⁻⁴	-3,54	1,1x10 ⁻³³	8,0x10 ⁻¹
3	-	-	-	-	-	-	-	-	80,8	43,24	67,9	1,8x10 ⁻⁵⁰	-49,8		
4	-	-	-	-	-	-	-	-	29,2	66,53	7,97	1,4x10 ⁻⁶	-5,84		
5	83,5	83,7	3,05	82,8	2,1x10 ⁶¹	-60,7	1,2x10 ¹⁴	14,1	-3,35	38,44	-14,8	7,2x10 ¹⁰	10,9	7,4x10 ⁻⁴⁸	6,7x10 ⁻⁵
6	-								98,7	40,42	86,7	2,9x10 ⁻⁶⁴	-63,5		
7	104	103	1,54	103	3,1x10 ⁻⁷⁶	-75,5	5,5x10 ¹³	13,7						3,2x10 ⁻⁶³	1,0x10 ⁻⁹
8	-														
9	-														
10	-														
11	-														
12	67,7	67,6	0,74	67,4	3,8x10 ⁻⁵⁰	-49,4	3,6x10 ¹³	13,6	28,9	67,43	8,78	3,6x10 ⁻⁷	-6,44	8,4x10 ⁻³⁷	5,7x10 ⁻²
13	74,0	74,1	1,17	73,8	8,2x10 ⁻³⁵	-54,1	4,6x10 ¹³	13,7						2,6x10 ⁻⁴¹	3,1x10 ⁻³
14	139	139	-2,55	139	3,6x10 ⁻¹⁰³	-102	7,0x10 ¹²	12,8						8,8x10 ⁻⁹⁰	2,9x10 ⁻¹⁸
15	-								104	32,57	93,8	1,6x10 ⁻⁶⁹	-68,8		
16	-														

* estados de transição não localizados

Tabela 4.6i Resumo dos resultados - Energias/ kcal.mol⁻¹ - Entropia / cal.mol⁻¹.K⁻¹ - Temperatura: 298,15 K
MP2/6-31G(d)

MP2/6-31G(d)															
Ativação										Reação					
via	Ea	ΔH°	ΔS [#]	ΔG [#]	K [#]	logK [#]	A/10 ¹³ s ⁻¹	logA	ΔH°	ΔS°	ΔG°	K	logK	k	k'
1	-								91,7	47,00	77,7	1,1x10 ⁻⁵⁷	-56,9		
2	71,4	71,3	1,27	71,0	9,0x10 ⁻⁵³	-52,0	4,8	13,7	24,2	38,60	12,7	4,8x10 ⁻¹⁰	-9,32	4,3x10 ⁻³⁹	1,5X10 ⁻²
3	-								90,2	43,39	77,3	2,3x10 ⁻⁵⁷	-56,6		
4	-								42,5	67,31	21,0	3,8x10 ⁻¹⁶	-15,4		
5	95,9	95,9	1,84	95,4	1,2x10 ⁻⁷⁰	-69,9	6,4	13,8	-0,664	39,10	-12,3	1,1x10 ⁹	9,03	3,2X10 ⁻⁵⁷	7,0X10 ⁻⁸
6	-								99,9	40,76	87,7	5,1x10 ⁻⁶⁵	-64,3		
7	120	120	1,26	120	8,3x10 ⁻⁸⁹	-88,1	4,8	13,7						5,1X10 ⁻⁷⁵	2,8X10 ⁻¹³
8	91,9	92,4	5,96	90,6	3,9x10 ⁻⁸⁷	-66,4	51	14,7	22,4	37,45	11,3	5,5x10 ⁻⁹	-8,3	2,2X10 ⁻⁵³	4,2X10 ⁻⁶
9	-								31,0	68,34	12,7	5,2x10 ⁻¹⁰	-9,28		
10	-														
11	-														
12	-														
13	-														
14	-														
15	-														
16	-														

* estados de transição não localizados

Discussão

Uma discussão com respeito aos parâmetros de otimização das geometrias, frequências vibracionais, energias *single-point*, entalpias de reação, entropias absolutas, energia livre de Gibbs de reação, barreiras de ativação, incluindo as alternativas para as estimativas das barreira de ativação, e constantes de velocidade é delineada a seguir.

1 - Otimização de geometrias:

A comparação dos valores de comprimentos de ligação do éter dietílico e dos produtos conhecidos das vias unimoleculares da decomposição em fase gasosa, como o metano, o acetaldeído e o etanol, obtidos com o método de Hartree-Fock com o conjunto de bases 6-31G(d), resulta numa variação em torno de 0,01 Å com respeito aos valores experimentais e em torno de 1° para os ângulos de ligação. A extensão dos conjuntos de bases, progressivamente de 6-31G(d) para 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), não apresenta variações muito acentuadas ou uma tendência de crescimento ou decréscimo das variáveis. Comprimentos e ângulos de ligação nas estruturas de radicais e di- radicais presentes nas vias unimoleculares investigadas apresentam as mesmas tendências dos produtos conhecidos, se bem que, na literatura corrente, dispõem-se de poucos dados para espécies de natureza radicalar. Os valores obtidos com os modelos B3LYP e MP2, são próximos dos valores experimentais, algumas variações em torno de 0,003 Å dos comprimentos de ligações e 0,3° nos ângulos de ligação, justificadas pelo melhor desempenho dos métodos da teoria de funcional de densidade e da teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem ("*frozen core*"), pelo efeito da inclusão da correlação eletrônica, com a estrutura pré-otimizada em nível de teoria Hartree-Fock/6-311G(2df,2p). Já as estruturas dos estados de transição apresentam algumas variações maiores do que 0,05 Å nos comprimentos de ligação e maiores do que 1° , em ângulos de ligação, comparando as três metodologias empregadas.

A via 14, eliminação 1,5 de hidrogênio, de sete centros, produz um di-radical com a estrutura $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$. No presente trabalho, essa estrutura não foi otimizada satisfatoriamente em nenhuma das técnicas usadas através de cálculos de estrutura eletrônica. Ainda, no método de Hartree-Fock, usando o conjunto de bases mínimas, STO-3G, o processo de otimização, mantendo o grupo pontual C_s , não localiza um mínimo verdadeiro pois apresenta dois valores negativos na matriz de Hess, da segunda derivada analítica da energia. Problemas de convergência, com o uso da opção NoSymm e imposições do campo autoconsistente na linha de comando do arquivo de otimização apresentaram erros e términos abruptos dos cálculos. Utilizando os modelos B3LYP e MP2, situações semelhantes ocorreram como no método de Hartree-Fock.

Das estruturas dos estados de transição, localizadas na superfície de energia potencial pelo método de Hartree-Fock, somente poucas foram re-otimizadas com os métodos B3LYP e MP2, impossibilitando uma comparação mais abrangente dos parâmetros geométricos dessas espécies moleculares. As estruturas dos estados de transição visualizadas no Molden, para as vias de decomposição unimolecular 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14, referentes às eliminações moleculares que se processam através de estados de transição cíclicos, são mostradas nas Figuras 4.1 a 4.11, onde também são comentados alguns aspectos relevantes destes pontos de selas da superfície de energia potencial localizados através do método de Hartree-Fock e conjunto de bases 6-31G(d).

Figura 4.1 - Estrutura do estado de transição para a via 2.

A eliminação molecular de etanol e eteno através de quatro centros é vista na Figura 4.1. A estrutura é otimizada inicialmente com o método de Hartree-Fock com uma coordenada de reação relativa ao ângulo diedral entre os dois carbono vizinhos, o átomo de oxigênio da molécula do éter e um átomo de hidrogênio do grupo metil terminal à direita do oxigênio central. As coordenadas do anel de transição destacam a distância da ligação C-O de 1,815 Å, a distância C-C de 1,415 Å e a distância de 1,193 Å para a ligação O-H. A frequência imaginária em torno de $2000i\text{ cm}^{-1}$, é resultante basicamente de estiramentos C-O, C-H e H-O, junto às deformações que ocorrem principalmente no grupo etóxi da estrutura do estado de transição. A estrutura de estado de transição obtida para a eliminação molecular de eteno e álcool é do tipo "avançado" ou seja, exibe os produtos formados mais do que a molécula original do éter dietílico. Essa característica deve influenciar na sua energia eletrônica, o que acarreta um incremento na altura da barreira de ativação desta via reacional.

Figura 4.2 - Estrutura do estado de transição para eliminação molecular de acetaldeído e etano (quatro centros).

Na Figura 4.2 a estrutura do estado de transição de quatro centros para a eliminação molecular de acetaldeído e etano, tratada experimentalmente como um processo radicalar em cadeia nos experimentos para investigação da decomposição do éter dietílico, como a pirólise e a fotólise no ultravioleta é representada pelas coordenadas do anel de transição para a distância da ligação C-O de 2,356 Å, da ligação C-H de 1,223 Å e do ângulo OCC de 156,6°. A frequência imaginária em torno de $700i\text{ cm}^{-1}$, é resultante de estiramentos C-H e torsões envolvendo os átomos C-C-O. Esta estrutura visualmente se mostra mais para a molécula do éter dietílico do que para os produtos formados acetaldeído e etano. Cineticamente, essa via não é favorecida, em função do valor elevado de sua barreira de ativação em torno 110 kcal.mol^{-1} (através do método de Hartree-Fock), entretanto, é favorecida termodinamicamente compensado pela exotermicidade e baixo valor de sua energia livre da reação.

Figura 4.3 Estrutura do estado de transição da eliminação molecular de metil etil éter e radical metileno (três centros).

A eliminação molecular de etil metil éter, $C_2H_5OCH_3$, e metileno, $:CH_2$, foi uma via unimolecular proposta no presente estudo, não sendo citada em nenhum dos experimentos efetuados para investigar a decomposição do éter dietílico, tem o anel para o estado de transição com a distância C-C de 2,138 Å, a distância C-H de 1,275 Å e o ângulo HCC de 30,4°. A coordenada desta reação, frequência imaginária de $800i\text{ cm}^{-1}$, se deve aos estiramentos C-H e C-C e a torsões envolvendo os grupos metil e metileno que formam o anel de três centros desta eliminação molecular.

Figura 4.4 Estrutura do estado de transição para a eliminação molecular de vinil etil éter e hidrogênio (quatro centros, via 7).

A eliminação de vinil etil éter e hidrogênio tem como coordenada da reação, a frequência imaginária de $2100i \text{ cm}^{-1}$, associada principalmente a estiramentos C-H e torções envolvendo os átomos C-C-O, as quais impelem os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono e diminuem o comprimento da ligação C-C. As modificações na estrutura molecular do éter dietílico para este estado de transição, se localizam no anel formado pela sequência de átomos H-C-C-H, em um dos grupos etila à direita ou à esquerda do átomo de oxigênio central, aumentando de forma significativa o comprimento da ligação C-H dentro do anel de quatro centros, descritos como C-C de $1,408 \text{ \AA}$, C-H de $2,307 \text{ \AA}$, H-H de $1,439 \text{ \AA}$ e ângulo HCH de $116,9^\circ$.

Figura 4.5 Eliminação 1,2 de metano e $C_2H_5OCH:$ (três centros).

A eliminação de metano e carbeno, $C_2H_5OCH:$, de três centros, tem como coordenada da reação a frequência imaginária de $1670i\text{ cm}^{-1}$, correspondente aos estiramentos C-C e C-H, combinado às torsões envolvendo átomos C-O-C, que impelem um dos átomos de hidrogênio do grupo metileno vizinho ao átomo de oxigênio para o grupo metil terminal formando a molécula de metano e deslocando o carbeno no lado oposto ao metano formado. Destacam-se as coordenadas do anel de transição as distâncias C-C de $2,116\text{ \AA}$ e C-H de $1,194\text{ \AA}$.

Figura 4.6 Estrutura do estado de transição para eliminação 1,4 de metano e di-radical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$ (cinco centros).

A via 9, eliminação molecular de metano e do di-radical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$, tem como coordenada da reação a frequência imaginária em torno de $1600i\text{ cm}^{-1}$, a qual é composta principalmente de estiramentos de C-H e deformações fora do plano envolvendo os átomos C-C-O e C-O-C, as quais impelem o átomo de hidrogênio do grupo metileno à esquerda do átomo de oxigênio para o grupo metila terminal à direita do oxigênio. Para este anel de transição são destacadas as coordenadas da ligação C-H de $1,496\text{ \AA}$, C-O de $1,296\text{ \AA}$, C-C de $2,394\text{ \AA}$ e dos ângulos HCH de $166,3^\circ$, HCC de $129,2^\circ$ e CCO de $95,6^\circ$.

Figura 4.7 Estrutura de estado de transição para a eliminação 1,1 de hidrogênio e carbeno, $C_2H_5OCH_2CH$: (três centros).

Conforme a Figura 4.7, a estrutura de estado de transição da eliminação 1,1 de hidrogênio e carbeno de três centros, não provoca grandes modificações na molécula do éter dietílico, a qual tem como coordenada da reação a frequência imaginária em torno de $760i\text{ cm}^{-1}$ composta basicamente de estiramentos C-H e torsões envolvendo os átomos O-C-C, que impelem os átomos de hidrogênios para fora do grupo metil terminal. No anel de transição envolvendo um átomo de carbono terminal e dois dos três átomos de hidrogênio do grupo metila, são anotadas as distâncias da ligação C-H de 1,769 e 1,553 Å e o ângulo HCC de $95,6^\circ$.

Figura 4.8 Estrutura do estado de transição da via 11, eliminação 2,2 de hidrogênio e carbênio, $C_2H_5OC:CH_3$ (três centros).

A eliminação 2,2 de hidrogênio de três centros, como vista na Figura 4.8, não exige grandes modificações na estrutura molecular do éter dietílico além da formação do anel de transição composto de átomo de carbono e os dois hidrogênios do grupo metileno localizado entre o oxigênio do éter e o grupo metil terminal. A coordenada de reação desta via reacional, a frequência imaginária de $1570i\text{ cm}^{-1}$ composta de estiramento C-H e torsões envolvendo os átomos OCC, as quais impelem os átomos de hidrogênios do grupo metileno para formar a molécula de hidrogênio. Os parâmetros selecionados para este estado de transição são as distâncias C-H de 1,661 e 1,250 Å, respectivamente e do ângulo HCO de $114,9^\circ$.

Figura 4.9 Estrutura do estado de transição para a eliminação 1,4 de hidrogênio, acetaldeído e eteno (seis centros).

A estrutura de estado de transição vista na Figura 4.9 representa um anel de seis centros com os átomos de hidrogênio, carbono, oxigênio, carbono, carbono e hidrogênio. Esta estrutura é do tipo avançado, onde não resta nada da simétrica estrutura molecular do éter dietílico, onde se mostra por um lado, a molécula de acetaldeído, no outro a molécula de eteno e ao centro, dois átomos de hidrogênio próximos para formar a ligação H-H da molécula de hidrogênio. A coordenada da reação para a via 12, em questão, é a frequência imaginária de $1880i \text{ cm}^{-1}$, composta dos estiramentos C-H e deformações fora do plano envolvendo por um lado os átomos C-C-H e por outro os átomos O-C-C, as quais impelem os átomos de hidrogênio para fora dos grupos metileno e metil, respectivamente, formando a molécula de hidrogênio, acetaldeído e eteno. Entre os destaques das coordenadas do anel de transição, estão a distância C-H de $1,454 \text{ \AA}$, a distância C-C de

1,375 Å, distância C-O de 2,090 Å e os ângulos CCO e COC de 119,2° e 118,5°, respectivamente.

Figura 4.10 Estrutura do estado de transição para a eliminação 2,4 de hidrogênio e di-radical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$

A eliminação 2,4 de hidrogênio e do di-radical $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$, ocorrendo por cinco centros, tem como coordenada da reação a frequência imaginária de $588i\text{ cm}^{-1}$, composta basicamente de estiramentos C-H e da deformação fora do plano dos átomos C-O-C, que impelem os átomos de hidrogênio dos grupos metílenos à esquerda e à direita do átomo de oxigênio central. São destacadas para o anel de transição as distâncias C-H de 1,930 Å, H-H de 0,800 Å e o ângulo COC de 125,6°.

Figura 4.11 Estrutura do estado de transição da eliminação 1,5 de hidrogênio e di-radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$ (sete centros).

Na eliminação 1,5 de hidrogênio e do di-radical, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$, ocorrendo por sete centros (Figura 4.11) para a coordenada da via 14, a frequência imaginária de $2780i\text{ cm}^{-1}$ é composta de estiramentos C-H em cada um dos grupos metil terminais da molécula do éter dietílico com as deformações fora do plano dos átomos C-C-H, à direita e à esquerda do átomo de oxigênio central. No anel de transição, as distâncias C-H e H-H de $1,721\text{ \AA}$ e $0,904\text{ \AA}$, respectivamente, com o ângulo COC de $110,5^\circ$, tornam a estrutura desse estado de transição completamente diferente da molécula do éter dietílico aliando a deformação simétrica dos grupos etila de cada lado do átomo de oxigênio central e aproximando-se da estrutura do

tetrahidrofurano com dois átomos de hidrogênio afastados dos átomos de carbono dos grupos metil terminais.

2 - As frequências vibracionais:

As frequências vibracionais do éter dietílico obtidas pelo método de Hartree-Fock, com o conjunto de bases 6-31G(d) usando o fator de correção de 0,8929³ e com o conjunto de bases 6-311G(d,p) usando o fator de correção de 0,9051³, apresentam um desvio médio de -11 cm⁻¹ do conjunto de frequências vibracionais para o éter dietílico na conformação TT pertencente ao grupo pontual C_{2v} obtidas experimentalmente por Wieser, Laidlaw, Krueger e Fuhrer¹⁵. As frequências vibracionais do éter dietílico, na mesma conformação, para o nível de teoria B3LYP após correção com o fator de 0,9613⁴ são as mais próximas dos valores experimentais (o desvio médio é zero), enquanto que as frequências vibracionais obtidas com o modelo da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem, MP2, apresentam um desvio médio de 6 cm⁻¹ em relação aos valores obtidos experimentalmente, com um custo computacional bem mais elevado do que os métodos de Hartree-Fock e DFT. A extensão dos conjuntos de bases não melhora significativamente os valores das frequências vibracionais para qualquer das três metodologias empregadas, comparando com valores experimentais disponíveis. Para as estruturas dos estados de transição, a frequência imaginária característica de um ponto de sela de primeira ordem, têm seus maiores módulos no modelo de Hartree-Fock, diminuindo significativamente com a extensão dos conjuntos de bases de 6-31G(d) para 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p). O módulo da frequência imaginária, do estado de transição, diminui acentuadamente na re-otimização com os modelos B3LYP e MP2, como pode ser visto nas Tabelas 4.4 a 4.6. Por outro lado, deve ser lembrado que, as frequências vibracionais obtidas pelos métodos de estrutura eletrônica tem uma contribuição significativa para o cálculo da entropia vibracional na espécie investigada, ao contrário das estimativas das entropias vibracionais através da metodologia de Benson¹⁶, onde essa contribuição é muito pequena pelos

valores de frequências atribuídas aos graus de liberdade internos maiores do que aquelas obtidas com os métodos implementados no programa *Gaussian98*¹.

Tabela 4.8 Frequências vibracionais para o éter dietílico (cm⁻¹):

Ref 6	1A	1B	2A	3A	1A-Ref 15	1B-Ref 15	2 ^A -Ref 15	3A-Ref15
126	89	87	102	94	-37	-39	-24	-32
137	104	104	104	106	-33	-33	-33	-31
230	183	185	186	186	-47	-45	-44	-44
240	242	246	247	254	2	6	7	14
245	250	255	251	260	5	10	6	15
441	414	419	417	417	-27	-22	-24	-24
443	420	423	425	425	-23	-20	-18	-18
794	787	792	796	796	-7	-2	2	2
823	801	807	807	809	-22	-16	-16	-14
848	843	848	833	834	-5	0	-15	-14
923	909	914	916	924	-14	-9	-7	1
1047	1019	1026	1020	1033	-28	-21	-27	-14
1078	1068	1073	1064	1074	-10	-5	-14	-4
1130	1150	1153	1128	1128	20	23	-2	-2
1135	1160	1165	1140	1142	25	30	5	7
1144	1161	1168	1146	1147	17	24	2	3
1170	1178	1181	1171	1174	8	11	1	4
1276	1270	1275	1257	1254	-6	-1	-19	-22
1278	1279	1286	1263	1260	1	8	-15	-18
1354	1365	1364	1347	1341	11	10	-7	-13
1371	1384	1378	1373	1370	13	7	2	-1
1381	1402	1400	1385	1387	21	19	4	6
1419	1439	1441	1418	1416	20	22	-1	-3
1453	1455	1446	1456	1461	2	-7	3	8
1453	1455	1447	1456	1461	2	-6	3	8
1454	1468	1464	1470	1475	14	10	16	21
1454	1470	1467	1473	1477	16	13	19	23
1481	1494	1489	1490	1496	13	8	9	15
1492	1512	1506	1510	1512	20	14	18	20
2860	2818	2818	2845	2862	-42	-42	-15	2
2862	2832	2832	2858	2870	-30	-30	-4	8
2872	2845	2843	2873	2904	-27	-29	1	32
2872	2850	2848	2874	2906	-22	-24	2	34
2935	2868	2868	2940	2940	-67	-67	5	5
2936	2869	2869	2940	2941	-67	-67	4	5
2953	2925	2925	3007	3026	-28	-28	54	73
2953	2926	2926	3008	3026	-27	-27	55	73
2980	2936	2935	3013	3037	-44	-45	33	57
2981	2937	2935	3013	3037	-44	-46	32	56
					-447	-416	-2	238
					-11	-11	0	6

3 - Energias eletrônicas "single-point"

O método de Hartree-Fock é descrito por Foresman e Frisch⁴ como o método menos preciso para a estimativa de energia eletrônica, logo as energias eletrônicas por este método são mais altas do que aquelas obtidas com os modelos B3LYP e MP2, justificadas novamente, pelo efeitos da correlação eletrônica mais pronunciados do que no método de Hartree-Fock. A extensão do conjunto de bases de 6-31G(d) para 6-311G(d,p), tem uma variação significativa na energia eletrônica, algo em torno de 0,1hartree = 63 kcal.mol⁻¹, mas pouco significativo, quando se expande de 6-311G(d,p) para 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), em qualquer das três metodologias. Essas energias eletrônicas serão utilizadas na estimativa das barreiras de ativação para as vias unimoleculares da decomposição do éter dietílico em fase gasosa.

4 - Entalpias

A maior parte das vias de dissociação primária propostas no presente trabalho não tem a barreira de ativação determinada experimentalmente, mas em alguns casos a variação de entalpia estimada a partir de dados da literatura são para a via (2), $\Delta H^\circ = 16,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, a via (4), $\Delta H^\circ = 28 \text{ kcal/mol}$, e para a via (5), $\Delta H^\circ = -0,8 \text{ kcal/mol}$. Ao mesmo tempo, resultados com o modelo de Hartree-Fock não reproduziram o calor de reação para a maioria das vias estudadas que apresentam entalpia de reação conhecidas. Entretanto, para os métodos B3LYP e MP2 os valores de ΔH° das vias primárias são relativamente próximas aos valores experimentais disponíveis.

5 - Entropias absolutas

Todos os três métodos utilizados no presente estudo, produzem valores de entropias absolutas relativamente próximos. A variação observada para o éter dietílico no método de Hartree-Fock expandindo-se os

conjuntos de bases de 6-31G(d) para 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), produz uma variação em torno de 0,2 cal.mol⁻¹.K⁻¹ na entropia absoluta do éter. Com os métodos B3LYP e MP2, são observados valores um pouco mais altos do que no método de Hartree-Fock, variando pouco com a extensão do conjunto de bases. Analisando as contribuições da entropia num arquivo de saída de resultados do cálculo das frequências vibracionais, observa-se que as contribuições translacional e rotacional são semelhantes à aquelas calculadas através da metodologia de Benson¹⁶, enquanto que a contribuição da entropia vibracional é muito maior (ressaltando que na discussão do cálculo das frequências vibracionais foi comentado este fato), justificadas pelo número maior de frequências mais baixas, as quais produzirão maiores valores de entropias vibracionais pela expressão da mecânica estatística para o oscilador harmônico. Essa maior contribuição da entropia vibracional, entretanto, produzirá um valor menor da entropia absoluta quando comparada aos valores experimentais, justificado por esse tipo de cálculo não levar em conta a contribuição das rotações impedidas, quando se compara os valores obtidos pelo Gaussian aos valores experimentais e pela metodologia de Benson¹⁶. Por exemplo, no presente trabalho, a estimativa da entropia absoluta para o éter dietílico é de 82,8 cal.mol⁻¹.K⁻¹ comparado a 77,6 cal.mol⁻¹.K⁻¹ obtida através do cálculo de frequências vibracionais com o método de Hartree-Fock usando o conjunto de bases 6-31G(d) e 81,8 cal.mol⁻¹.K⁻¹, valor experimental apresentado pelo NIST¹⁷. A diferença de ~ 4 cal.mol⁻¹.K⁻¹, da entropia absoluta obtida pelo método de Hartree-Fock vem de ~ 14 cal.mol⁻¹.K⁻¹ da entropia vibracional contra 4 cal.mol⁻¹.K⁻¹ daquela obtida pela metodologia de Benson¹⁶ e ~ 15 cal.mol⁻¹.K⁻¹ referente às rotações impedidas, não consideradas na estimativa através do método de Hartree-Fock, sendo que, a contribuição da entropia translacional e da entropia rotacional são iguais nas duas abordagens. No presente trabalho, os resultados das estimativas das entropias absolutas são usados para a estimativa da variação de entropia de transição (a diferença desta grandeza entre o estado de transição e do éter dietílico) usados posteriormente na estimativa do fator pré-exponencial da

via unimolecular. Baixos valores na variação da entropia de transição, $\Delta S^\ddagger$, tendem a produzir baixos fatores pré-exponenciais, para as vias unimoleculares sob investigação, e consequentemente a interpretação da via unimolecular passa a ser menos competitiva no mecanismo da reação de decomposição unimolecular do éter dietílico.

6 - Energia livre de Gibbs de reação:

Em todas as metodologias empregadas (Hartree-Fock, MP2 e B3LYP), as energias livres calculadas para as vias unimoleculares da decomposição do éter dietílico em fase gasosa são positivas, a exceção para a via 5 (eliminação de acetaldeído e etano caracterizado por um estado de transição de quatro centros) e para a via 2 (eliminação de etanol e eteno por um estado de transição de quatro centros). Dos valores encontrados deste parâmetro termoquímico, ΔG° , somente a via 5 , é favorecida considerando o critério de espontaneidade de uma reação a pressão e temperatura constantes ($\Delta G^\circ < 0$ e $\Delta S^\circ > 0$). A energia livre de Gibbs, das vias unimoleculares sob investigação, não representa um critério útil quanto à competição dos mecanismos radicalares e de eliminações moleculares na decomposição do éter dietílico.

7 - As barreiras de ativação das vias unimoleculares

No presente trabalho, a barreira de ativação de cada via primária investigada foi calculada através da diferença entre as energias eletrônicas corrigidas pela energia do ponto zero, ZPE, da estrutura do estado de transição e do reagente éter dietílico. Como já citado, as energias eletrônicas obtidas através do método de Hartree-Fock são menos precisas do que aquelas obtidas por outros métodos com efeito mais pronunciado da correlação eletrônica, como o B3LYP e MP2. Entretanto, somente algumas estruturas para os estados de transição são otimizadas quando são usados os métodos B3LYP e MP2. Das dezesseis vias propostas, onze tiveram os seus pontos de selas localizados pela metodologia de Hartree-Fock (excetuando a via 4, eliminação de eteno e água, e as vias 1, 3, 15 e 16, as

quais se processam através de cisões de ligações, C-O, C-C, C(1)-H e C(2)-H, respectivamente). Na literatura são verificados, somente, os valores de 84 kcal.mol⁻¹ ¹⁸, 66 kcal.mol⁻¹ ¹⁹ e 62 kcal.mol⁻¹ ²⁰ para a barreira de ativação da eliminação molecular de etanol e eteno através de quatro centros do éter dietílico. Um valor de 77,5 kcal.mol⁻¹, referente à barreira de cisão de ligação C-O do éter dietílico pela pirolise¹⁸, não foi obtido pelo método de Hartree-Fock. Consequentemente, as barreiras de ativação computadas no presente estudo não dispõem de contrapartidas experimentais para comparação, a não ser as estimativas efetuadas para as barreiras de ativação no Capítulo 2. Ao mesmo tempo, a barreira estimada para a eliminação de eteno e álcool através de quatro centros de 58 kcal.mol⁻¹ é um valor próximo aos 62 kcal.mol⁻¹ (da referência 20) para a reação citada. A barreira de ativação para a eliminação molecular de eteno e álcool através de quatro centros (via 2), apresenta os valores de 88 kcal.mol⁻¹ e 84 kcal.mol⁻¹ (Tabelas 4.7a e 4.7b), calculados através do método de Hartree-Fock com os conjuntos de bases, 6-31G(d) e 6-311G(d,p), respectivamente, onde o valor de 84 kcal.mol⁻¹ é semelhante àquele obtido por Laidler¹⁸ e muito maior do que aqueles de 66 e 62 kcal.mol⁻¹ das referências 19 e 20. Por sua vez, os valores de 63 e 66 kcal.mol⁻¹ obtidos através dos métodos B3LYP/6-31G(d) e MP2/6-31G(d), respectivamente, são bastante próximos aos valores de 66 e 62 kcal.mol⁻¹ (das referências 19 e 20). Assim, a barreira de ativação para a eliminação de eteno e álcool através de quatro centros obtida com o método de Hartree-Fock é próxima do valor obtido por Laidler¹⁸ a partir dos primeiros experimentos de pirólise do éter dietílico (1964), enquanto que a barreira de ativação para essa mesma reação obtida através dos métodos com correlação eletrônica é próxima aos valores obtidos por experimentos mais recentes realizados no final da década de 70, por Foucaut e Martin ¹⁹ e por Seres e Huhn²⁰.

7a - Alternativas para as estimativas das barreiras de ativação

Analisando os resultados das energias eletrônicas para todas as espécies participantes da reação de decomposição unimolecular do éter dietílico, em fase gasosa, com o método de Hartree-Fock, observa-se que só ocorre uma variação significativa quando se expande o conjunto de bases de 6-31G(d) para 6-311G(d,p). Nas expansões do conjuntos de bases de 6-311G(d,p) para 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p), o valor da energia eletrônica é praticamente constante, valendo também para os outros métodos B3LYP e MP2. As energias eletrônicas obtidas com um mesmo conjunto de bases de um modelo Hartree-Fock para o B3LYP e MP2 têm módulos maiores, tanto para o éter como para o estado de transição, e a barreira de ativação estimada por estes dois últimos métodos apresentou valores mais baixos do que quando se utiliza o método de Hartree-Fock, mas com um custo computacional de duas vezes para o B3LYP e até dez vezes para o MP2, quando processadas num microcomputador em ambiente Linux. O método B3LYP, da teoria do funcional de densidade, otimiza sete estados de transição a partir do nível HF/6-311G(2df,2p), enquanto que o método MP2, da teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem, só são otimizados quatro estruturas de estados de transição. A comparação de valores obtidos teoricamente com aqueles obtidos experimentalmente, só conta com a barreira de ativação para eliminação molecular de álcool e eteno através de quatro centros (84, 66 e 62 kcal.mol⁻¹) e a cisão da ligação C-O (77,5 kcal.mol⁻¹, não obtida com métodos de estrutura eletrônica), dificultando a determinação de qual dos três métodos utilizados seria o mais apropriado para a determinação desta barreira de ativação. Considerando dos dados da literatura sobre a eficiência dos métodos para este trabalho, o método da teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem deveria ser o mais apropriado (pelo menos para espécies com menor número de átomos comparando com o éter dietílico). No entanto, a maior parte das estruturas moleculares das espécies participantes das vias de decomposição primárias não são fáceis de se otimizar em níveis de teoria mais elevados do que a teoria de Hartree-Fock,

o qual, por sua vez não otimiza os radicais, di-*radicais* e carbenos como o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$, em seu grupo de ponto C_s . Neste caso, uma pré-otimização com métodos semi-empíricos, como AM1, e seqüencialmente usando HF com conjuntos de bases mínimas, STO-3G, até a extensão ao conjunto de bases 6-31G(d) é muito útil. Ao mesmo tempo, acréscimos no valor da energia eletrônica a níveis de teorias mais elevados, do que a teoria de Hartree-Fock, são conseguidos com um incremento muito acentuado no tempo de processamento e nem sempre, o resultado obtido, compensa o custo computacional empregado, lembrando que a molécula em estudo tem quinze átomos na sua estrutura.

Portanto, o procedimento instituído para a estimativa das barreiras de ativação foi o de combinar a estrutura otimizada pelo método de Hartree-Fock ao nível 6-311G(d,p) ao cálculo de energia eletrônica pelo método B3LYP/6-311G(2df,2p) e MP2/6-311G(2df,2p) para todas as espécies participantes das vias unimoleculares na decomposição do éter dietílico em fase gasosa. Os resultados são exibidos nas tabelas 4.8a, 4.8b, 4.8c, 4.8d e 4.9, respectivamente para as barreiras de ativação e a variação da energia eletrônica dos produtos e do reagente éter dietílico aos níveis DFT e MP2.

Tabela 4.8a Barreiras de ativação (Ea) para as vias de decomposição unimolecular do éter dietílico com as energias eletrônicas.

B3LYP/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p)					
	E(hartree)	ZPE	ZPE(corr)	E°(hartree)	Ea(kcal.mol ⁻¹)
via 2	-233,632506	0,137123	0,126811	-233,505695	66,9
via 5	-233,6049458	0,136197	0,125955	-233,4789908	83,7
via 6	-233,5830925	0,137688	0,127334	-233,4557585	98,3
via 7	-233,5636979	0,132136	0,122199	-233,4414989	107
via 8	-233,609144	0,137059	0,126752	-233,482392	81,5
via 9	-233,5966189	0,134260	0,124164	-233,4724549	87,8
via 10	-233,573444	0,133697	0,123643	-233,449801	102
via 11	-233,6053761	0,134555	0,124436	-233,4809401	82,4
via 12	-233,6269579	0,133057	0,123051	-233,5039069	68,0
via 13	-233,6172144	0,132477	0,122515	-233,4946994	73,8
via 14	-233,5003815	0,13270	0,122323	-233,3780585	147
Éter	-233,7464316	0,145000	0,134096	-233,6123356	-

Tabela 4.8b Barreiras de ativação (Ea) para as vias de decomposição unimolecular do éter dietílico com as energias eletrônicas.

MP2/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p)					
	E(hartree)	ZPE	ZPE(corr)	E°(hartree)	Ea(kcal.mol ⁻¹)
via 2	-233.032663	0,137123	0,126811	-232.905852	67.9
via 5	-232.988717	0,136197	0,125955	-232.862762	95.0
via 6	-232.975066	0,137688	0,127334	-232.847732	104
via 7	-232.951562	0,132136	0,122199	-232.829363	116
via 8	-233.0024779	0,137059	0,126752	-232.875726	86.8
via 9	-232.992837	0,134260	0,124164	-232.868673	91.2
via 10	-232.963792	0,133697	0,123643	-232.840149	109
via 11	-232.997728	0,134555	0,124436	-232.873292	88.4
via 12	-233.020188	0,133057	0,123051	-232.897137	73.4
via 13	-233.021342	0,132477	0,122515	-232.898827	72.3
via 14	-232.884654	0,13270	0,122323	-232.762331	158
Éter	-233.148186	0,145000	0,134096	-233.014090	-

Tabela 4.8c - Energias eletrônicas "single point "para os produtos da reação unimolecular do éter dietílico.

B3LYP/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p)				
Produto	E(hartree)	ZPE	ZPE(corr)	E(corr)
H	-0,502156	0	0	-0,502156
H ₂	-1,179977	0,010465	0,009678	-1,170299
:CH ₂	-39,166104	0,018091	0,016730	-39,149373
·CH ₃	-39,856341	0,030623	0,028320	-39,828021
CH ₄	-40,536726	0,046986	0,043453	-40,493273
H ₂ O	-76,451996	0,023079	0,021343	-76,430653
C ₂ H ₄	-78,619341	0,054014	0,049952	-78,569388
C ₂ H ₅ ·	-79,188362	0,062434	0,057739	-79,130623
C ₂ H ₆	-79,861457	0,074375	0,068782	-79,792675
CH ₃ CHO	-153,885310	0,059157	0,054708	-153,830621
C ₂ H ₅ O·	-154,423241	0,070302	0,065015	-154,358226
C ₂ H ₅ OH	-155,097015	0,08523	0,078821	-155,018187
C ₂ H ₅ OCH:	-193,109608	0,088902	0,0822167	-193,027391
CH ₃ CH·OCH ₂ ·	-193,103377	0,100129	0,092599	-193,0107776
C ₂ H ₅ OCH ₂ ·	-193,751611	0,085907	0,079447	-193,6721641
C ₂ H ₅ OCH ₃	-194,414274	0,114975	0,106329	-194,3079455
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-232,513801	0,119997	0,110973	-232,4028282
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-232,383077	0,115855	0,107143	-232,2759346
C ₂ H ₅ OC:CH ₂	-232,452921	0,118109	0,109227	-232,275934
CH ₃ CH·OCH·CH ₃	-232,392577	0,111804	0,103396	-232,289182
·CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ ·	-	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ ·	-233,071033	0,128818	0,119131	-232,951902
C ₂ H ₅ OCH·CH ₃	-233,086803	0,130227	0,120434	-232,966369
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	-233,746432	0,145000	0,134096	-233,612336

· geometria não satisfatória

Tabela 4.8d - Energias eletrônicas "single point "para os produtos da reação unimolecular do éter dietílico.

MP2/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p)				
Produto	E(hartree)	ZPE	ZPE(corr)	E(corr)
H	-0,499810	0	0	-0,499810
H ₂	-1,162764	0,010465	0,009678	-1,153086
:CH ₂	-39,050133	0,018091	0,016730	-39,033403
·CH ₃	-39,728923	0,030623	0,028320	-39,700603
CH ₄	-40,393493	0,046986	0,043453	-40,350040
H ₂ O	-76,305122	0,023079	0,021343	-76,283779
C ₂ H ₄	-78,388918	0,054014	0,049952	-78,338966
C ₂ H ₅ ·	-78,946736	0,062434	0,057738	-78,888998
C ₂ H ₆	-79,617275	0,074375	0,068782	-79,548493
CH ₃ CHO	-153,523842	0,059157	0,054708	-153,469134
C ₂ H ₅ O·	-154,040325	0,070302	0,065015	-153,975310
C ₂ H ₅ OH	-154,722187	0,08523	0,078820	-154,643367
C ₂ H ₅ OCH:	-192,631369	0,088902	0,082216	-192,549153
CH ₃ CH·OCH ₂ ·	-192,628040	0,100129	0,092599	-192,535441
C ₂ H ₅ OCH ₂ ·	-193,364768	0,085907	0,079447	-193,285321
C ₂ H ₅ OCH ₃	-193,926048	0,114975	0,106329	-193,819719
C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	-231,927953	0,119997	0,110973	-231,816980
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH:	-231,789733	0,115855	0,107143	-231,682590
C ₂ H ₅ OC:CH ₂	-231,862695	0,118109	0,109227	-231,753468
CH ₃ CH·OCH·CH ₃	-231,851588	0,111804	0,103396	-231,748192
·CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ ·	-	-	-	-
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ ·	-232,475128	0,128818	0,119131	-232,355997
C ₂ H ₅ OCH·CH ₃	-232,488393	0,130227	0,120434	-232,367959
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	-233,148186	0,145000	0,134096	-233,014090

· geometria não satisfatória

Tabela 4.9 Variações da energia eletrônica dos produtos e do éter dietílico.

B3LYP/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p)			MP/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p)	
	$\Delta E/(\text{hartree})$	$\Delta E/(\text{kcal.mol}^{-1})$	$\Delta E/(\text{hartree})$	$\Delta E/(\text{kcal.mol}^{-1})$
via 1	0,123487	77,5	0,149434	93,8
via 2	0,024760	15,5	0,031758	19,9
via 3	0,112150	70,4	0,128160	80,4
via 4	0,042906	26,9	0,052379	32,9
via 5	-0,010960	-6,9	0,000406	0,25
via 6	0,155017	97,3	0,166969	101
via 7	0,039208	24,6	0,044024	27,6
via 8	0,091671	57,5	0,114898	72,1
via 9	0,108285	67,9	0,128609	80,7
via 10	0,166102	104,2	0,178414	112
via 11	0,098342	61,7	0,107536	67,5
via 12	0,042027	26,4	0,052904	33,2
via 13	0,152855	95,9	0,112812	70,8
via 14	-	-	-	-
via 15	0,158278	99,3	0,158283	99,3
via 16	0,143810	90,2	0,146321	91,8

- geometria não satisfatória

Os resultados da modelagem da reação de decomposição do éter dietílico, a partir de dados experimentais e pelos métodos de estrutura eletrônica de algumas eliminações moleculares, apresentam valores para as barreiras de ativação menores do que aquelas para as cisões de ligação. Especificamente, a cisão da ligação C-O, comparada aos trabalhos da decomposição do éter dietílico por pirólise¹⁸ e fotólise no UV²¹, é apresentada pelos autores como a reação mais favorecida dando início a uma série de reações em cadeia, responsável principalmente pela produção de acetaldeído. Na modelagem da reação através de dados experimentais, efetuada no Capítulo 2, a eliminação de acetaldeído e etano, por um estado de transição de quatro centros, passa a ser a reação mais favorecida cinética e termodinamicamente (levemente exotérmica $\sim 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), com

a barreira de ativação em $45,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, sendo competitiva com as reações de eliminação de etanol e eteno (de quatro centros), com altura da barreira de 58 kcal.mol^{-1} , também com a eliminação molecular de hidrogênio e vinil etil éter (de quatro centros) e altura da barreira de $63,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, e com a eliminação molecular de hidrogênio, acetaldeído e eteno por seis centros com barreira de ativação de $65,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Em função dos valores das barreiras de ativação e das entalpias das reações, as vias de decomposição de eliminações moleculares de acetaldeído, vias 5 e 12, poderiam justificar a presença deste produto na pirólise e fotólise no UV, independente do mecanismo radicalar.

Nas vias de decomposição primárias da decomposição unimolecular do éter dietílico investigadas pelo método de Hartree-Fock, os pontos de sela para essas reações que envolvem cisões de ligação não foram localizados na superfície de energia potencial, devido às limitações do método para estados de transição de dois centros. Das eliminações moleculares, como já comentado, somente a via 4, a qual elimina duas moléculas de eteno e uma molécula de água, não teve o seu ponto de sela localizado na superfície de energia potencial. As barreiras de ativação calculadas através do modelo de Hartree-Fock apresentam uma tendência a valores elevados comparando com aqueles estimados através de dados experimentais do Capítulo 2. Pelo método de Hartree-Fock, a via unimolecular mais favorecida é a via (2), a eliminação molecular de etanol e eteno através de quatro centros, com a altura da barreira de $\sim 85 \text{ kcal.mol}^{-1}$, para os conjunto de bases, 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311G(2df,2p). Eliminações moleculares como a via 8, de metano e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}$: através de três centros, e a via 11 (eliminação 2,2 de hidrogênio e carbeno), por três centros e a via 12, de eliminação de hidrogênio, acetaldeído e eteno (seis centros), apresentam, em média, 15 a 20 kcal.mol^{-1} a mais do que a barreira de ativação para a eliminação de etanol e eteno (via 2), sendo consideradas competitivas entre si, pelo valor de suas barreiras relativamente próximas. As eliminações de acetaldeído e etano ocorrendo através de quatro centros (via 5) hidrogênio e vinil etil éter ocorrendo por quatro centros (via 7), ao

contrário da estimativa através de dados experimentais do Capítulo 2, com valores em torno de 35 kcal.mol^{-1} maiores em relação à via 2, não são competitivas com as vias de barreira em torno de $100\text{-}110 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pelo modelo de Hartree-Fock, seriam favoráveis a eliminação molecular de etanol e eteno através de quatro centros (via 2) e as vias unimoleculares que envolvem cisões de ligação baseado em dados experimentais da literatura. Assim, com base nas barreiras de ativação para a cisão ser menores do que as entalpias de cisão de ligação homolítica, como é o caso da barreira determinada experimentalmente para a cisão da ligação C - O de $77,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, um valor menor do que 83 kcal.mol^{-1} referente à mesma ligação, permitiria classificar a decomposição do éter dietílico ocorrendo por um mecanismo de eliminação molecular de etanol e eteno ao lado de cisões de ligação (iniciando um mecanismo radicalar em cadeia), justificando a eliminação por questões energéticas e a reação em cadeia por razões entrópicas, aliado ao fato de que não há barreiras reversas para as reações que ocorrem através de estados de transição livres nas cisões de ligações²³.

Os estados de transição otimizados pelos métodos B3LYP e MP2 apresentam barreiras de ativação mais baixas do aquelas calculadas pelo método de Hartree-Fock, como já discutido no início do capítulo. Outro fato importante, são os valores de entalpias de reações que se aproximam mais dos valores experimentais da literatura. As limitações do método de Hartree-Fock para tratar de cisões de ligação, a de não localizar estados de transição deste tipo, também ocorreram para o método B3LYP, mas a cisão da ligação C-O obtida pelo método MP2 com o conjunto de bases 6-31G(d), com a distância de $3,5 \text{ \AA}$ da ligação C-O e a coordenada da reação de frequência imaginária $260i \text{ cm}^{-1}$, permite estimar uma barreira de ativação de $\sim 150 \text{ kcal.mol}^{-1}$, aproximadamente o dobro da barreira experimental de $77,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (apresentada por Laidler¹⁸). Para a cisão C-C, o estado de transição calculado pelo método MP2, apresentou dois valores negativos na matriz de Hess e uma barreira estimada em torno de $156 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Nas cisões C-H, envolvendo um carbono primário, a situação foi semelhante à

cisão C-C, com altura de barreira extremamente alta e envolvendo um carbono secundário sem obtenção de convergência.

Em geral os valores das barreiras calculadas pelos métodos B3LYP e MP2 são mais confiáveis do que aquelas obtidas no método de Hartree-Fock, inerentes às características específicas de cada método. Os resultados obtidos com o método B3LYP, se mostram mais apropriados para esta investigação, unindo efeitos da correlação eletrônica ao custo computacional ligeiramente maior do que o método de Hartree-Fock. A estimativa de barreiras através do cálculo de energia eletrônica B3LYP/6-311G(2df,2p) sobre uma estrutura molecular otimizada ao nível de teoria Hartree-Fock com o conjunto de bases 6-311G(d,p), (Tabela 4.9a), permite determinar barreiras de ativação mais uniformes quando comparadas entre si, onde as vias 2 e 12 são as mais favoráveis cineticamente ($E_a = 66,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e 68 kcal.mol^{-1} , respectivamente), sendo competitivas as vias 5 ($E_a = 83,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta E = -6,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$), via 8, $E_a = 81,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta E = 57,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), via 9, $E_a = 87,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta E = 67,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). As vias 10, e 13 apresentaram barreiras de ativação menores do que as variações de energias eletrônicas (ΔE) das reações, respectivamente: $E_a = 102 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta E = 104 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $E_a = 73,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta E = 95,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e, por sua vez nem são citadas no mecanismo de decomposição dos artigos da literatura. As vias 6 e 7 têm barreiras de ativação elevadas, $98,7$ e $107 \text{ kcal.mol}^{-1}$ respectivamente, mas apresentam ΔE menores do que a altura da barreira, $\Delta E = 97,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $24,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, de modo que não são favorecidas energeticamente pelo próprio valor da barreira ser muito alto comparada em relação à via 2 e portanto com pequena possibilidade de contribuir para o mecanismo. Por outro lado, verifica-se que, pelo método da teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda-ordem e conjuntos de bases 6-311G(2df,2p), com a estrutura otimizada pelo método de Hartree-Fock e conjuntos de bases 6-311G(d,p) (ver Tabela 4.8c), as energias de ativação das vias primárias apresentam valores maiores do que entre aquelas barreiras obtidas com B3LYP/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p) e menores do que com HF/6-

311G(d,p)//HF/6-311G(d,p). A exceção é a via 13, que apresenta uma diferença de $-25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ do valor de energia eletrônica MP2/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p) comparando com aquele obtido por B3LYP/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p), pois todos os outros valores de energia eletrônica apresentaram uma média de 7 kcal.mol^{-1} de diferença entre os dois métodos. Pela abordagem MP2/6-311G(2df,2p)//HF/6-311G(d,p), a via 13 passa a ser competitiva no mecanismo de decomposição do éter dietílico, com $E_a = 72,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ próximo aos e $\Delta E = 70,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (desprezando a pequena diferença entre as duas quantidades e considerando somente que $E_a > \Delta E$). Ver Tabela 4.9.

Dados observados sobre as barreiras de ativação para a eliminação de etanol e eteno, excetuando o valor citado por Laidler¹⁸ de 84 kcal.mol^{-1} , são menores do que a barreira de ativação para a cisão da ligação de $77,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, em todas as abordagens utilizadas para a sua estimativa. Nessa decomposição em fase gasosa do éter dietílico, os autores consideram sempre que as reações radicalares predominam sobre as possíveis eliminações moleculares envolvidas no mecanismo da reação global. No presente trabalho é possível determinar que a reação de decomposição do éter dietílico se processa através de uma competição de reações radicalares e eliminações moleculares, em função das condições do experimento: altas temperaturas e pressões elevadas, características da pirólise, aumentando consideravelmente a energia translacional, o que favorece as colisões moleculares, iniciando reações radicalares em cadeia, que predominam por questões entrópicas sobre a eliminação de etanol e eteno, ao mesmo tempo em que uma segunda etapa pode ocorrer: a decomposição do etanol. Experimentos envolvendo a fotólise, onde prevalece a alta energia da radiação ultravioleta em um tempo de irradiação elevado, as considerações são semelhantes às condições da pirólise por uma análise dos produtos finais. Por outro lado, as baixas pressões dos experimentos de dissociação multifotônica no infravermelho, associadas a um tempo de irradiação muito curto do laser pulsado de CO_2 ²¹, na qual é elevada basicamente a energia ro-vibracional do meio reacional, as eliminações moleculares são

favorecidas sobre as cisões de ligação responsáveis pelas reações radiculares.

Os valores das barreiras de ativação para algumas reações de eliminação da decomposição primária do éter dietílico, calculadas por métodos de estrutura eletrônica, permitem sugerir que aqueles valores experimentais para as vias de decomposição que ocorrem através da cisão de ligação devem ser revisados. A natureza dos produtos analisados, em todos os experimentos verificados na literatura, considerados resultantes de reações radiculares, podem ser consideradas no presente trabalho como resultantes de eliminações moleculares em função da sua barreira de ativação e entalpia da reação mais baixas do que os processos de cisão de ligação, mudando a natureza radicalar da decomposição do éter dietílico para um mecanismo associado às eliminações moleculares.

7 - Constantes de velocidades:

No Capítulo 2 foram calculadas as constantes de velocidade para as vias primárias propostas para o mecanismo de decomposição do éter dietílico em fase gasosa, baseadas na expressão de Arrhenius:

$$k = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

com a energia de ativação estimada a partir de energias de ligação e fator pré-exponencial calculado a partir da entropia de ativação (variação de entropia do estado de transição e do éter dietílico). A exceção das vias 5 e 2, que apresentaram valores representativos a 1000K, todas as outras constantes de velocidade não apresentaram valores representativos desta grandeza (ver Tabela 2.16). Neste capítulo, as constantes de velocidade calculadas para as vias decomposição primárias do éter dietílico usando os métodos de estrutura eletrônica, também não apresentaram valores representativos de constantes de velocidades, a exceção das vias citadas 5 e 2. Os erros prováveis se focam na estimativa da barreira de ativação E_a e no fator pré-exponencial A , nas metodologias empregadas no presente

trabalho e associado a estas fontes de erros, um comportamento não-Arrheniano embutido no mecanismo de decomposição do éter dietílico em fase gasosa. Estimativas de constantes de velocidade para o mecanismo de decomposição do éter dietílico, podem ser interessantes se efetuadas com as teorias estatísticas de RRK (Rice-Rampsperger-Kassel) e RRKM (Rice-Rampsperger-Kassel-Marcus). Essas teorias estão bem apresentadas em textos como Holbrook²³, no qual a teoria RRKM é executada para obtenção de constantes de velocidade através do algoritmo de Whiten-Rabinovitch. Steinfeld, Francisco e Hase²⁴, apresentam, também, um texto bem didático para o embasamento teórico da teoria RRKM.

Referências Bibliográficas

- ¹ **Gaussian 98**, Revision A.9,M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA,M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY, JR.,R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI,V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO,S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI,K. MOROKUMA, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, A. G. BABOUL,B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI,R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM,C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL,B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, C. GONZALEZ, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLE, AND J. A. POPLE, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- ² LINUX RED HAT 7.2
- ³ SCOTT, A. P., RADOM, L., *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502-16513, 1996
- ⁴ FORESMANN, J. B. , FRISCH, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd. ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1996

- ⁵ NASH, J. J.; FRANCISCO, J. S., *J. Phys. Chem. A* **102**, 236-241, 1998
- ⁶ JURISIC, B. S., *Chem. Phys. Lett.* **295**, 447-454, 1998
- ⁷ MOUSAVIPOUR, S. H., ERNAD, L., FAKHRAEE, S., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2489-, 2002.
- ⁸ SCHAFTENAAR, G. , NOORDIK, J.H., "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput. Aided Mol. Design*, **14** , 123-134, 2000.
- ⁹ McQUARRIE, D. A. ; SIMON, J. D., *Physical Chemistry - A Molecular Approach*, University Science Books, John Wiley & Sons, Sausalito, California, 1997.
- ¹⁰ ATKINS, P. W.; de PAULA, J., *Physical Chemistry*, 7th. ed., Oxford University Press, 2002
- ¹¹ ALBERTY, R. A., SILBEY, R. J., *Physical Chemistry*, 2nd., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1997.
- ¹² LEVINE, I, N., *Quantum Chemistry*, 4th. Ed., Prentice-Hall International, New Jersey, 1994.
- ¹³ SZABO, A. ; OSTLUND, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., New York, 1996.
- ¹⁴ HINCHLIFFE, A., *Modelling Molecular Structures*, John Wiley & Sons Ltd., 1997.
- ¹⁵ WIESER, H., LAIDLAW, W. G., KRUEGER, P. J., FUHRER, H., *Spectrochim. Acta.*, **24A**, 1055-, 1968.
- ¹⁶ BENSON, S. W., *Thermochemical Kinetics*, 2nd. Ed., Wiley, Interscience, New York, 1976, 320.
- ¹⁷ H.Y. AFEEFY, J.F. LIEBMAN, and S.E. STEIN, "Neutral Thermochemical Data" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, July 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

- ¹⁸ LAIDLER, K. J. and MCKENNEY, D. J., *Proc. R Soc. Lon. Ser-A*, **278**, 517-& 1964
- ¹⁹ FOUCAUT, J. F., MARTIN, J. *Chim. Phys. Phys. - Chim. Biol.*, **75**, 132-144, 1978
- ²⁰ SERES, L., HUHN, P., *Magy. Kém. Folyóirat*, **81**, 1975
- ²¹ MIKUNI, H. ,TAKAHASI, M., *J Photochem.*, **16**, 179-192, 1981
- ²² LINNERT, H. V. , ISOLANI, P. C., *An. Acad. Bras Ci.*, **57**, 401-407, 1985
- ²³ HOLBROOK, K. A., PILLING, M. J., ROBERTSON, S. H., *Unimolecular Reactions*, 2nd., John Wiley & Sons, England, 1996.
- ²⁴ STEINFELD, J. I.; FRANCISCO, J. S.; HASE, W. L., *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2nd. ed., Prentice Hall, New Jersey, 1999.

CAPÍTULO 4

Estimativa de parâmetros termoquímicos para espécies radicalares usando métodos de estrutura eletrônica

Cálculos usando métodos de estrutura eletrônica estão sendo cada vez mais utilizados para a estimativa de parâmetros termoquímicos, como o calor de formação e a afinidade eletrônica de espécies radicalares. Neste capítulo são apresentados os cálculos para obtenção do calor de formação das espécies radicalares participantes das vias unimoleculares da decomposição do éter dietílico e alguns radicais alcóxidos como $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ (metóxido), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$ (etóxido), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$ (*n*-propóxido), $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$ (*iso*-propóxido), $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$ (*n*-butóxido), $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$ (*sec*-butóxido), $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$ (*iso*-butóxido) e $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$ (*tert*-butóxido). Também foram efetuados os cálculos para estimar as afinidades protônicas para os ânions alcóxidos e as afinidades eletrônicas para os radicais alcóxidos, respectivamente.

Os calores de formação para as espécies radicalares $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}^\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{OCH}_2^\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}^\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}^\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{OCH}^\cdot\text{CH}_3$, $^\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2^\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2^\cdot$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}^\cdot\text{CH}_3$, foram determinados a partir das entalpias de dissociação de ligação homolítica¹⁻³ e pela regra de aditividade de Benson⁴. Os resultados são mostrados na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 Calor de formação para espécies radicalares participantes das vias primárias da decomposição unimolecular do éter dietílico.

$\Delta_f H^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}^*$		
Radical	Energia de ligação	Regra de Benson
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}^\cdot$	+56,7	
$\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{OCH}_2^\cdot$	+44,1	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\cdot$	+1,2	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}^\cdot$	+30,4	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}^\cdot\text{CH}_3$	+51,4	
$\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{OCH}^\cdot\text{CH}_3$	+25,4	
$^\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2^\cdot$	+48,4	+48,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2^\cdot$	-13,8	-13,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}^\cdot\text{CH}_3$	-17,5	

Resultados em branco se referem a aqueles não obtidos pela regra de aditividade de Benson; * resultados do $\Delta_f H^\circ$ do Capítulo 2 desse trabalho, Tabela 2.10

Essas estimativas do calor de formação para as espécies radicalares, participantes da reação de decomposição do éter dietílico em fase gasosa, também foram efetuadas através da metodologia *ab initio* CBS-4M⁵, conforme a implementação no programa Gaussian98⁶, por um procedimento chamado de *reações isogíricas*⁷, na qual ocorre a conservação do número de ligações e elétrons desemparelhados envolvendo normalmente quatro espécies, onde somente uma delas, a substância sob investigação, tem o calor de formação desconhecido. As reações isogíricas usadas para a estimativa do calor de formação das espécies radicalares participantes das vias unimoleculares da decomposição do éter dietílico são as seguintes:

nas quais, os valores das entalpias para o hidrogênio atômico são +52,103 kcal.mol⁻¹, zero para a molécula de hidrogênio, -51 kcal.mol⁻¹ para o etil metil éter, e -60,4 kcal.mol⁻¹ para o éter dietílico. A contagem do número de ligações é a mesma para reagentes e produtos, diferenciando somente a ligação -CH₂·, -CH·, -CH·CH₃ e -CH·OCH₂· presentes nos reagentes que são transformadas em -CH₃, -CH₃, -CH₂CH₃ e -CH₂OCH₃ nos produtos. Para a molécula do hidrogênio H-H passando para ·H ocorre a conservação do número de ligações mas sem conservar o tipo de ligação, porém conservando o número de elétrons desemparelhados entre produtos e reagentes.

Nos cálculos efetuados ao nível CBS-4M são produzidas as seguintes entalpias, *H* (em hartree):

$\cdot\text{H}$	-0,500991
H_2	-1,168907
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot$	-192,729561
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$	-192,728518
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\cdot$	-193,366517
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	-194,022573
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}\cdot$	-231,920669
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\cdot\text{CH}_3$	-
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	-231,971387
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	-232,599228
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	-232,611295
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	-233,264776

A partir das quais é possível calcular os seguintes valores para o calor de formação (ver Tabela 5.2, valores em kcal.mol^{-1}), que foram comparados com aqueles calculados a partir das energias de ligação do Capítulo 2 .

Tabela 5.2 Calor de formação de espécies radicalares em kcal.mol^{-1}

radical	$\Delta_f H^\circ(\text{CBS-4})$	$\Delta_f H^\circ(\text{Energias de ligação})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot$	+25,6	+56,7
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}_2\cdot$	+24,9	+44,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\cdot$	-7,06	+1,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}\cdot$	+38,6	+30,4
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	+16,6	+25,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$	-15,2	-13,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$	-17,4	-17,5

Somente os cálculos, no Gaussian98, para as espécies $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\cdot\text{CH}_3$ e $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$ não apresentaram convergência de maneira que não foram considerados na tabela acima.

Observa-se que os radicais $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}\cdot\text{CH}_3$, apresentam concordância dentro de $\pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ nos cálculos efetuados. Os cálculos para os di-radicais e carbenos foram adaptados no presente trabalho a partir de dados obtidos com mono-radicais, tanto em estimativas do calor de formação a partir de entalpias de dissociação da ligação homolítica ou nas estimativas a partir de reações isogíricas usando a metodologia *ab initio* CBS-4M, o que pode justificar a grande discrepância entre as estimativas do calor de formação para essas espécies radicalares com as duas abordagens.

Para os radicais alcóxidos, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ (metóxido, 2143-68-2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$ (etóxido, 2154-50-9), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$ (*n*-propóxido, 16499-18-6), $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$ (*iso*-propóxido, 3958-66-5), $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ (*n*-butóxido, 19062-98-7), $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ (*sec*-butóxido), $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ (*iso*-butóxido) e $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ (*tert*-butóxido), os calores de formação são baseados em valores de entalpias de dissociação analítica apresentados por McMillen e Golden³:

Tabela 5.3 Calor de formação para os radicais alcóxidos apresentados por McMillen e Golden³

radical	$\Delta_f H^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{O}\cdot$	+4,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$	-4,1
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$	-9,9
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$	-12,5
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	-15,0
$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	-16,6
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	*
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	-21,7

* Resultado não disponível nesta referência para $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$

Esses valores apresentados por McMillen e Golden³, podem ser comparados à aqueles obtidos pela regra de aditividade de Benson⁴ na Tabela 5.4:

Tabela 5.4 Calor de formação para os radicais alcóxidos obtidos pela regra de aditividade de Benson⁴

radical	$\Delta_f H^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{O}^\cdot$	+3,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$	-4,1
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$	-9,2
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$	-13,0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-14,2
$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-18,0
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-16,6
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-23,5

A média dos resultados para o calor de formação entre as duas abordagens anteriores pode ser vista na Tabela 5.5:

Tabela 5.5 Valores médios do calor de formação para os radicais alcóxidos obtidos.

radical	$\Delta_f H^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kcal.mol}^{-1}$	Média / kcal.mol^{-1}
$\text{CH}_3\text{O}^\cdot$	+3,5	+4,2	+3,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$	-4,1	-4,1	-4,1
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$	-9,2	-9,9	-9,6
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$	-13,0	-12,5	-12,8
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-14,2	-15,0	-14,6
$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-18,0	-16,6	-17,3
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-16,6	*	-16,6
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	-23,5	-21,7	-22,6

Os resultados obtidos do calor de formação por energias de dissociação da ligação homolítica e regra de aditividade de Benson se juntam aos obtidos com reações isogíricas com as abordagens CBS-4⁵, CBS-Q⁵ e G2⁸, com as reações exibidas a seguir:

e os resultados obtidos por essas abordagens estão listados na Tabela 5.6

Tabela 5.6 Calor de formação para os radicais alcóxidos obtidos com as metodologias CBS-4, CBS-Q e G2 usando reações isogíricas em kcal.mol⁻¹

$\Delta_f H^\circ$ / kcal.mol ⁻¹			
radical	CBS-4	CBS-Q	G2
CH ₃ O·	+7,2	+4,3	+5,1
C ₂ H ₅ O·	-1,0	-2,9	-3,2
<i>n</i> -C ₃ H ₇ O·	-5,4	-3,9	-8,1
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O·	-9,6	-4,0	-10,8
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O·	-10,6	-13,0	-13,2
<i>s</i> -C ₄ H ₉ O·	-8,3	-10,7	-13,7
<i>i</i> -C ₄ H ₉ O·	-14,2	-15,0	-14,9
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O·	-17,1	-21,3	-20,2

Com o conjunto de reações *isodésmicas*⁸ (aquelas que conservam o número e o tipo de ligações químicas entre reagentes e produtos), também foram efetuados cálculos para o calor de formação dos radicais alcóxidos, exibidas a seguir:

Nas reações isodésmicas anteriores, os "padrões" se referem ao metanol e o radical metóxido, o único da série que apresenta valor do calor de formação no NIST⁹. Os resultados podem ser vistos na Tabelas 5.7.

Tabela 5.7 Calor de formação dos radicais alcóxidos obtidos a partir da reação isodésmica $\text{RO}\cdot + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ROH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$, em kcal.mol^{-1}

radical	CBS-4	CBS-Q	G2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$	-4,1	-3,4	-4,1
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$	-9,0	-8,8	-9,0
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$	-11,8	-12,4	-11,8
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	-14,2	-13,8	-12,4
$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	-14,7	-15,3	-15,2
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	-15,9	-15,0	-15,1
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	-21,2	-21,5	-20,3

Os calores de formação obtidos pelas metodologias CBS-4, CBS-Q e G2, quando comparados com a média dos valores para os calores de formação obtidos por McMillen e Golden e aqueles obtidos pela regra de aditividade de Benson contém os seguintes desvios ([média dos valores de McMillen] - [regra de aditividade]) que podem ser vistos na Tabela 5.8:

Tabela 5.8 - Desvios do calor de formação pelos resultados da reação isodésmica da Tabela 5.7, em kcal.mol⁻¹

Radical	CBS-4	CBS-Q	G2
CH ₃ O·	3,3	0,4	1,2
C ₂ H ₅ O·	3,1	-1,2	0,9
<i>n</i> -C ₃ H ₇ O·	4,2	5,7	1,5
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O·	3,4	9,4	2,2
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O·	4,0	1,6	1,4
<i>s</i> -C ₄ H ₉ O·	9,7	7,3	4,3
<i>i</i> -C ₄ H ₉ O·	2,4	1,6	1,7
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O·	5,5	0,7	2,4

Como pode ser visto na Tabela 5.8, a metodologia *ab initio* G2 têm os menores desvios para os valores de calor de formação dos radicais alcóxidos quando comparados aos valores médios obtidos por McMillen e Golden e a regra de aditividade. A exceção é o radical *s*-butóxido, *s*-C₄H₉O·, em que o desvio observado foi de 4,3 kcal.mol⁻¹ entretanto, todos os outros apresentaram desvio dentro de ± 2 kcal.mol⁻¹. Por outro lado, a metodologia CBS-4, somente para o radical *iso*-butóxido, *i*-C₄H₉O·, apresentou um desvio baixo de 2,4 kcal.mol⁻¹, enquanto todos os outros apresentaram desvios maiores do que 3 kcal.mol⁻¹. Na metodologia CBS-Q desvios elevados são obtidos para os radicais *n*-propóxido, *n*-C₃H₇O·, *iso*-propóxido, *i*-C₃H₇O· e *sec*-butóxido, *s*-C₄H₉O·, no entanto são desvios menores do que os obtidos na metodologia G2. Através da abordagem de reações isogíricas, a metodologia CBS-4 não apresenta valores de calor de formação próximos

aos valores obtidos experimentalmente ou em abordagens tipo da regra de aditividade, - a despeito do custo computacional relativamente baixo, podendo inclusive ser efetuado em microcomputadores na dimensão das estruturas moleculares investigadas no presente trabalho -, quando comparado aos métodos CBS-Q e G2, os quais são mais confiáveis, mas com o custo computacional muito elevado para ambas as metodologias, cujo processamento é recomendado somente em estações de trabalho a partir de três átomos de carbono na estrutura molecular do alcóxido. Para os calores obtidos através de reações isodésmicas, os valores foram mais homogêneos em todas as metodologias usadas na investigação do calor de formação. Discrepâncias acentuadas se verificaram para o radical *iso*-propóxido, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$, de $9,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ na metodologia CBS-4 e em torno de 4 kcal.mol^{-1} para as três metodologias usadas na estimativa do calor de formação do radical *sec*-butóxido, $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$. Através do uso de reações isodésmicas, a estimativa de calor de formação, pode ser efetuada com a metodologia *ab initio* CBS-4, a qual une benefícios do custo computacional relativamente baixo e as vantagens da extrapolação limite do conjunto de bases completo. A Tabela 5.9 contém os desvios resultantes ([média de McMillan] - [cálculos CBS-4, CBS-Q e G2], respectivamente).

Tabela 5.9 Desvios do calor de formação pelos resultados da reação isodésmica.

radical	CBS-4	CBS-Q	G2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$	0,7	0,0	0,0
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$	0,8	1,1	0,6
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$	9,0	0,4	1,0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	1,4	0,8	0,4
$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	3,7	3,8	4,3
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	1,6	1,5	0,7
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$	1,1	2,3	1,4

Pode ser observado dos resultados do calor de formação para os radicais alcóxidos, em qualquer metodologia usada para a estimativa (baseadas em dados experimentais ou cálculos usando métodos de estrutura eletrônica) uma tendência a uma maior estabilidade energética com o aumento do número de carbonos e ramificações na estrutura do

alcóxido, culminando com a energia mais baixa do radical *tert*-butóxido associada principalmente ao efeito indutivo dos grupos metila (doadores de elétrons) sobre o átomo de oxigênio com o elétron desemparelhado.

Afinidades protônicas:

A afinidade protônica é definida como o negativo da entalpia da reação¹⁰:

$$\text{AP (Afinidade protônica)} = -\Delta H^0$$

A partir da metodologia *ab initio* G2⁸ foram estimadas as afinidades protônicas para os seguintes alcóxidos: CH₃O⁻ (metóxido, 3315-60-4), C₂H₅O⁻ (etóxido, 16331-64-9), *n*-C₃H₇O⁻ (*n*-propóxido, 26232-83-7), *i*-C₃H₇O⁻ (*iso*-propóxido), *n*-C₄H₉O⁻ (*n*-butóxido), *s*-C₄H₉O⁻ (*sec*-butóxido), *i*-C₄H₉O⁻ (*iso*-butóxido) e *t*-C₄H₉O⁻ (*tert*-butóxido, 16331-65-0). Os resultados obtidos de afinidade protônica por essa metodologia são comparados aos valores experimentais obtidos no NIST⁹ na Tabela 5.10:

Tabela 5.10 Afinidades protônicas para os ânions alcóxidos obtidos pela teoria G2 e valores experimentais do NIST, kJ.mol⁻¹

reação	G2	NIST	Desvio
CH ₃ O ⁻ + H ⁺ → CH ₃ OH	1601	1597	+4
C ₂ H ₅ O ⁻ + H ⁺ → C ₂ H ₅ OH	1585	1583	+2
<i>n</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ + H ⁺ → <i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	1582	1572	+10
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ + H ⁺ → <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	1574	1573	+1
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ + H ⁺ → <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	1580	1570	+10
<i>s</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ + H ⁺ → <i>s</i> -C ₄ H ₉ OH	1567	1565	+2
<i>i</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ + H ⁺ → <i>i</i> -C ₄ H ₉ OH	1567	1567	0
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ + H ⁺ → <i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	1582	1566	+16

(desvio = calculado - NIST)

Os desvios observados das afinidades protônicas obtidas pela metodologia G2 e resultados experimentais do NIST (ligeiramente maior do que 2 kcal.mol⁻¹ para os ânions *n*-propóxido, *n*-C₃H₇O⁻, e *n*-butóxido, *n*-C₄H₉O⁻, e maior do que 3,5 kcal.mol⁻¹ para o ânion *tert*-butóxido, *t*-C₄H₉O⁻) permitem afirmar que esta abordagem pode ser usada para a previsão deste parâmetro termoquímico para espécies ainda não investigadas e para outras de difícil determinação experimental.

Afinidades eletrônicas:

A afinidade eletrônica é definida como o negativo do ΔH^0 da reação⁹ a 0 K:

$$AE \text{ (Afinidade eletrônica)} = - \Delta H^0_0$$

Com a metodologia *ab initio* G2⁸ é possível estimar as afinidades eletrônicas para alguns radicais alcóxidos, como: CH₃O[·] (metóxido, 3315-60-4), C₂H₅O[·] (etóxido, 16331-64-9), *n*-C₃H₇O[·] (*n*-propóxido, 26232-83-7), *i*-C₃H₇O[·] (*iso*-propóxido), *n*-C₄H₉O[·] (*n*-butóxido), *s*-C₄H₉O[·] (*sec*-butóxido), *i*-C₄H₉O[·] (*iso*-butóxido) e *t*-C₄H₉O[·] (*tert*-butóxido, 16331-65-0). Os resultados obtidos de afinidade eletrônica por essa metodologia são comparados aos valores experimentais obtidos no NIST⁹ na Tabela 5.11:

Tabela 5.11 Afinidades eletrônicas para os radicais alcóxidos obtidos pela teoria G2 e valores experimentais do NIST, eV.

reação	G2	NIST	Desvio
CH ₃ O [·] + e ⁻ → CH ₃ O ⁻	1,6204	1,5680	0,0524
C ₂ H ₅ O [·] + e ⁻ → C ₂ H ₅ O ⁻	1,7701	1,7150	0,0551
<i>n</i> -C ₃ H ₇ O [·] + e ⁻ → <i>n</i> -C ₃ H ₇ O ⁻	1,8043	1,789	0,0153
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O [·] + e ⁻ → <i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻	1,9559	1,874	0,0819
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O [·] + e ⁻ → <i>n</i> -C ₄ H ₉ O ⁻	1,8252	1,78	0,0452
<i>s</i> -C ₄ H ₉ O [·] + e ⁻ → <i>s</i> -C ₄ H ₉ O ⁻	2,1170	1,95	0,167
<i>i</i> -C ₄ H ₉ O [·] + e ⁻ → <i>i</i> -C ₄ H ₉ O ⁻	1,9025	1,87	0,0325
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O [·] + e ⁻ → <i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻	2,0281	1,912	0,1161

(desvio = calculado - NIST)

Observa-se desvios acentuados para os radicais *sec*-butóxido (0,167 eV) e *tert*-butóxido (0,1161 eV) o que corresponde a 3,9 kcal.mol⁻¹ e 2,7 kcal.mol⁻¹, respectivamente. No entanto, um desvio médio observado de 0,0707 eV ou 1,6 kcal.mol⁻¹ dos valores calculados, torna esta metodologia confiável para estimativas de afinidades eletrônicas dos radicais alcóxidos. Seguindo a tendência das estimativas do calor de formação para esses mesmos radicais alcóxidos, observa-se que a afinidade eletrônica destas espécies varia com o aumento do cadeia carbônica e com a disposição de grupos alquila na sua estrutura molecular (efeito indutivo doador de elétrons). Por outro lado, a metodologia empregada, incentiva as estimativas de outras espécies moleculares que ainda não foram determinadas experimentalmente ou para outras de difícil determinação experimental.

Referências Bibliográficas:

- ¹ PRYOR, WILLIAM A., *Introdução ao Estudo dos Radicais Livres*, traduzido por Dr. Paulo de Carvalho Ferreira, Editora Edgard Blucher, São Paulo/SP, 1970.
- ² Homolytic Bond Dissociation Enthalpies, kcal/mol, www.stanford.edu/~travisw/bdes.pdf
- ³ McMILLEN, D. F., GOLDEN, D. M., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493-532, 1982
- ⁴ BENSON, S. W., *Thermochemical Kinetics*, 2nd. Ed., Wiley, Interscience, New York, 1976.
- ⁵ OCHTERSKI, J. W., PETERSSON, G. A., MONTGOMERY JR., J. A., *J. Chem. Phys.*, **104**, 2598-2619, 1995.
- ⁶ **Gaussian 98**, Revision A.9, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY, JR., R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, A. G. BABOUL, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M.

CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, C. GONZALEZ, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLE, AND J. A. POPLE,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

⁷ POPLE, J. A., HEAD-GORDON, M., FOX, D. J., RAGHAVACHARI, K., CURTISS, L. A., *J. Chem. Phys.*, **90**, 5622-5628, 1989.

⁸ CURTISS, L. A., RAGHAVACHARI, K., TRUCKS, G. W., POPLE, J. A., *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221-7230, 1991.

⁹ BARTMESS, J. E. "Negative Ion Energetics Data" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

¹⁰ BOWERS, M. T., *Gas Phase Ion Chemistry*, vol.2, Chapter 9, Academic Press, New York, USA, 1979.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos com as metodologias aplicadas nos capítulos 2 e 3 foi verificada a possibilidade da modelagem da reação de decomposição do éter dietílico em fase gasosa, onde a caracterização estrutural e energética de suas vias de decomposição unimoleculares obtidas por cálculos de estrutura eletrônica são comparadas com as estimativas com base na regra de aditividade de Benson. É interessante ressaltar que o método de Hartree-Fock, embora o mais simples de todos os métodos *ab initio* empregados no presente estudo, foi o mais eficiente na localização de pontos de selas (estruturas de estado de transição) na superfície de energia potencial, das vias de decomposição do éter dietílico em fase gasosa. Os métodos da teoria do funcional de densidade, B3LYP e da teoria da perturbação de Moller-Plesset, otimizam somente algumas vias localizadas com o método de Hartree-Fock. Ao mesmo tempo, nenhum dos métodos utilizados caracterizam estados de transição envolvendo cisão de ligação. As energias eletrônicas B3LYP/6-311G(2df,2p) e MP2/6-311G(2df,2p) sobre estruturas otimizadas ao nível de teoria Hartree-Fock/6-311G(d,p), possibilitaram uma análise mais abrangente do mecanismo de decomposição do éter dietílico através das barreiras de ativação das vias de decomposição unimolecular pela variação de energia eletrônica dos produtos e do reagente éter dietílico, apresentando três novas vias de decomposição que se processam por eliminações moleculares: eliminação de acetaldeído e etano através de um estado de transição de quatro centros; eliminação 1,2 de metano e carbeno através de um estado de transição de três centros e a eliminação de hidrogênio, acetaldeído e etano através de seis centros, que em adição à reação de eliminação de etanol e eteno (de quatro centros) passam a ser competitivos com o mecanismo radicalar

iniciado principalmente pela reação de cisão da ligação C-O. Pelos valores estimados no capítulo 2 e dos obtidos no capítulo 3, concernentes aos fatores cinéticos e termoquímicos, onde comparativamente devido aos baixos valores das barreiras obtidas neste trabalho, em relação às barreiras das vias unimoleculares encontradas na literatura corrente, recomenda-se uma revisão experimental dos processos que são explicados em termos das cisões de ligação da literatura.

Outro fator conclusivo são as estimativas dos parâmetros termoquímicos de afinidades protônicas, eletrônicas e calores de formação nos radicais alcóxidos, bastante satisfatórias, apresentando um pequeno desvio do valor experimental quando efetuadas com a abordagem Gaussian 2 e conjunto de bases completo CBSQ, já que estas medidas estão dentro do erro experimental de 2 kcal.mol^{-1} ,

Anexo I. Parâmetros geométricos para algumas espécies participantes das
vias de decomposição unimolecular do éter dietílico:

H ₂	H-H	0,7471 Å	CRC e ref. citadas
:CH ₂	C-H <HCH	1,078 Å 130°	NASH, J. J.; FRANCISCO, J. S., <i>J. Phys. Chem. A</i> 102 , 236-241, 1998 e ref.citadas
·CH ₃	C-H <HCH	1,079 Å 120,0°	"
CH ₄	C-H <HCH	1,094 Å 109,5°	CRC e ref. citadas
H ₂ O	H-O <HOH	0,9575 Å 104,51°	"
C ₂ H ₄	C-H C=C <HC=C	1,087 Å 1,339 Å 121,3°	"
C ₂ H ₆	C-H C-C <HCC	1,094 Å 1,5351 Å 111,17°	"
C _b H ₃ C _a HO	C _a -O C _b -H C _a -H C _a -C _b <C _b C _a O <HC _b H <C _b C _a H	1,210 Å 1,107 Å 1,128 Å 1,515 Å 124,1° 109,8° 115,3°	"

$C_bH_3C_aH_2OH$	C_a-O	1,431 Å	CRC e ref. citadas
	$O-H$	0,971 Å	
	C_a-H	1,10 Å	
	C_b-H	1,093 Å	
	C_a-C_b	1,515 Å	
	$<C_bC_aO$	107,8°	
	$<C_aOH$	105°	
	$<C_bC_aH$	111°	
	$<C_aC_bH$	110°	
$C_2H_5OCH_3$	$C-O(\text{médio})$	1,418 Å	"
	$C-C$	1,520 Å	
	$C-H(\text{médio})$	1,118 Å	
	$<COC$	111,9°	
	$<OCC$	109,4°	
	$<HCH$	109,0°	
$C_2H_5OC_2H_5$	$C-O(\text{médio})$	1,416 Å	WIESER, H., LAIDLAW, W. G., KRUEGER, P. J., FUHRER, H., <i>Spectrochim. Acta</i> , 24A , 1055-1089, 1967 e ref. citadas
	$C-C$	1,550 Å	
	$C-H(\text{médio})$	1,094 Å	
	$<COC$	111,5°	
	$<OCC$	109,5°	
	$<HCH$	109,5°	