

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

NORIBERTO ARAÚJO PRADIE

**Mecanismo da decomposição e reações com radicais em
acetatos**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/04/2011

NORIBERTO ARAÚJO PRADIE

Mecanismo da decomposição e reações com radicais em
acetatos

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências (Química)

Orientador : Prof. Dr. HARRALD VICTOR LINNERT

São Paulo

2011

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

Pradie, Noriberto Araújo
P896m Mecanismo da decomposição e reações com radicais em
acetatos / Noriberto Araújo Pradie. -- São Paulo, 2011.
227p.

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

1. Cinética química : Físico-química 2. Termoquímica 3.
Química quântica 4. Química teórica I. T. II. Linnert, Harald
Victor, orientador.

541.39

CDD



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA



“Mecanismo da decomposição e reações com radicais em
acetatos”

NORIBERTO ARAÚJO PRADIE

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 Ciências – Programa:
Química

Aprovado (a) por:

Harrald Victor Linnert

Prof. Dr. Harrald Victor Linnert
(Orientador e Presidente)

José Manuel de Riveros Nigra

Prof. Dr. José Manuel de Riveros Nigra
IQ - USP

Antônio Carlos Borin

Prof. Dr. Antônio Carlos Borin
IQ - USP

Eudes Eterno Fileti

Prof. Dr. Eudes Eterno Fileti
ICT - UNIFESP - São José dos Campos

Francisco Bolivar Correto Machado

Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado
ITA - São José dos Campos

SÃO PAULO
18 de maio de 2011

Agradecimentos

Gostaria de enfatizar um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Harald Victor Linnert.

Ao Jair João Menegon, pelo auxílio em manter os computadores sempre funcionando.

Aos funcionários do Instituto de Química, que sempre agiram com profissionalismo nos momentos em que recorri a eles.

Ao pessoal do grupo de pesquisa, professores, funcionários e colegas pós-graduandos e de iniciação científica que, durante o período deste trabalho, me ajudaram nas pequenas e grandes dúvidas.

À Maira Alves Barbosa pela ajuda e companheirismo.

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado (processo nº 142202/2006-1) e à FAPESP pelos recursos utilizados em material.

Resumo

Pradie, N. A. **Mecanismo da decomposição e reações com radicais em acetatos**. 2011. 227p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Estudos do mecanismo de reações unimoleculares, das moléculas de acetato de metila e etila, induzidas por absorção multifotônica e de reações bimoleculares com os radicais OH e Cl, usando cálculos *ab initio* e de funcional de densidade foram realizados neste trabalho. A análise dos cálculos das barreiras de energia e das constantes de velocidade microcanônicas das reações unimoleculares com o formalismo da teoria *RRKM*, permitiu prever algumas reações cujos produtos não foram determinados experimentalmente. Além disso, semelhanças das geometrias e dos valores de energia de algumas estruturas entre diferentes superfícies de energia, analisadas com cálculos de *IRC*, permitiram a explicação da viabilidade de determinada via de reação em detrimento de outra. Em outro método, relatado por Forst(1), na determinação das constantes de velocidade variacionais, comparadas com a variação da energia de Gibbs, verificou-se constantes de velocidade microcanônicas menores e a localização dos estados de transição em comprimentos de ligação, também, menores. Nas reações com o radical OH e Cl, a via predominante de reação é o ataque aos hidrogênios do grupo ligado diretamente ao oxigênio da molécula, responsável pelo valor da constante final de mais de 93% nas reações com OH e 99% nas reações com Cl, a 298K, em concordância com os resultados experimentais, em detrimento do ataque ao grupo CH₃ da porção carboxilato da molécula. Nas reações com OH, os valores de constante de velocidade calculados mais próximos dos valores experimentais foram obtidos a partir dos resultados com os funcionais mPW1B95-41, para o acetato de metila, e mPW1B95-44, para o acetato de

etila, enquanto que nas reações com Cl foram obtidos com os métodos CCSD(T)//B3LYP para o acetato de metila e CCSD(T)//MP2 para o acetato de etila. Os valores de constante de velocidade da reação com cloro são cerca de dez vezes maiores que aquelas para as reações com radicais OH. As reações com OH e Cl ocorrem em uma única etapa, sem estabilização do intermediário e sem efeito de tunelamento significativo. Por sua vez, cálculos da constante de velocidade, pelo método da relação estrutura reatividade (*SAR*), sobreestimam a reatividade dos hidrogênios dos grupos CH₃ na porção carboxilato, em ambos os acetatos, e na porção etóxido do acetato de etila. Este método falha ao descrever a participação de cada grupo na reação com Cl, pois prevê que a reação no grupo CH₃ da porção alcóxido passa a ser predominante sobre a reação ao grupo CH₂ nas reações do acetato de etila, oposto aos nossos cálculos onde a reação com o grupo CH₂ é a predominante. Outra falha do método é na previsão de mesma reatividade para ambos os grupos CH₃ no acetato de metila, pois por nossos cálculos a reação ocorre predominantemente no grupo CH₃ na porção alcóxido da molécula.

Palavras Chave: acetatos. OH. Cl. constantes de velocidade. *RRKM*. *ab initio*.

Abstract

Pradie, N. A. **Decomposition mechanism and radical reactions with acetates**. 2011. 227p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Computational studies on methyl and ethyl acetates molecules using *ab initio* and density functional calculations exploring the unimolecular mechanism, induced by multiphoton absorption, and the bimolecular reactions with OH and Cl radicals, have been performed in this work. Analysis of the calculated energy barriers and rate constants of unimolecular reactions with the RRKM microcanonical theory, predicts the occurrence of some reactions whose products were not determined experimentally. Furthermore, similarities on geometrical and energetic of some structures between different energy surfaces, analyzed with IRC calculations, allowed the explanation of the viability of a particular reaction pathway over another. Forst's method, used to determine variational rate constants, when compared with the variation of Gibbs energy, generates microcanonical rate constants with smaller values and location of transition states in smaller bond lengths. With OH and Cl, the predominant reaction route is the attack on the hydrogens of the group bonded directly to oxygen in the molecule, responsible for more than 93% of the final constant value in reactions with OH and 99% in reactions with Cl, at 298 K, in agreement with the experimental results, while the attack to the CH₃ group in the carboxylate portion of the molecule is the less likely to occur. In reactions with OH, the values of the rate constant calculated closer to the experimental values were obtained from the results with functional mPW1B95-41, for methyl acetate, and mPW1B95-44 for ethyl acetate, whereas in reactions with Cl, were obtained with

the CCSD(T)//B3LYP method for the methyl acetate and the CCSD(T)//MP2 method for ethyl acetate. The rate constant for the reaction with chlorine are about ten times larger than those for reactions with OH radicals. Reactions with OH and Cl occur in a single step, without stabilization of the intermediary and without significant tunneling effect. The rate constant obtained by the structure-reactivity relationship (*SAR*) overestimates the reactivity of the hydrogens of the CH₃ groups at the carboxylate portion, in both acetates, and at the ethoxide portion of ethyl acetate. This method fails to describe the participation of each group in the reaction with Cl, predicting that the reaction on the CH₃ portion of the alkoxide becomes predominant over the reaction on the CH₂ group of ethyl acetate, relative to our calculations where the reaction with the CH₂ group is predominant. Another flaw by providing the same reactivity for both the CH₃ in methyl acetate, is in disagreement with our calculations which indicate that the reaction occurs predominantly in the CH₃ group at the alkoxide portion of the molecule.

Keywords: acetates. OH. Cl. rate constants. RRKM. *ab initio*.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema simplificado de reações dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera.	28
Figura 1.2. Estruturas de ressonância formadas a partir da formação do radical derivado do ataque de OH ao grupo $-\text{CH}_2-$	32
Figura 1.3. Estruturas de ressonância formadas a partir da formação do radical derivado do ataque de OH ao grupo $-\text{CH}_3$ ligado ao carboxilato.....	32
Figura 1.4. Rearranjo do radical alcóxido para formar ácido acético.....	33
Figura 2.1. Reação com estado de transição rígido	49
Figura 2.2. Reação com estado de transição livre	49
Figura 2.3. Terminologia das energias no esquema RRKM.....	51
Figura 2.4. Reação bimolecular com formação de um poço de energia devido a formação de intermediário antes do estado de transição. A linha pontilhada indica que pode ocorrer uma barreira de energia ou não.	59
Figura 3.1. Barreiras de energias para as vias de reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e corrigidas com EPZ obtida com B3LYP/6-311++G(3df,p)	73
Figura 3.2. Barreiras de energias para as vias de reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e corrigidas com EPZ obtida com B3LYP/6-311++G(3df,p)	74
Figura 3.3. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição.....	75
Figura 3.4. $k(E^*)$ para vias primárias do acetato de metila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para vias 1, 2, 3, 4, 5, e CAS(2,2)MP2/6-311++G(3df,p)//CAS(2,2)/6-311++G(3df,p) para as vias 6bI e 7.	78

Figura 3.5. $k(E^*)$ para vias primárias do acetato de etila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para vias 8a, 9, 10, CAS(2,2)MP2/6-311++G(3df,p)//CAS(2,2)/6-311++G(3df,p) para as vias 11aI, 12 e 13.....	79
Figura 3.6. $k(E^*)$ para vias secundárias do acetato de metila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p).....	80
Figura 3.7. $k(E^*)$ para vias secundárias do acetato de etila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p).....	80
Figura 3.8. $\ln k_{inf}$ em função do inverso da temperatura para a via 4. As linhas representam a regressão linear obtida a partir dos valores calculados.....	81
Figura 3.9. $\ln k_{inf}$ em função do inverso da temperatura para a via 8a. As linhas representam a regressão linear obtida a partir dos valores calculados.....	81
Figura 3.10. $k(E^*)$ para a via 1	82
Figura 3.11. $k(E^*)$ para a via 2	82
Figura 3.12. $k(E^*)$ para a via 3	82
Figura 3.13. $k(E^*)$ para a via 4	82
Figura 3.14. $k(E^*)$ para a via 5	83
Figura 3.15. $k(E^*)$ para a via 6aII.....	83
Figura 3.16. $k(E^*)$ para a via 6bII	83
Figura 3.17. $k(E^*)$ para a via 8a	83
Figura 3.18. $k(E^*)$ para a via 8b	83
Figura 3.19. $k(E^*)$ para a via 8c	83
Figura 3.20. $k(E^*)$ para a via 9	83
Figura 3.21. $k(E^*)$ para a via 10	83
Figura 3.22. $k(E^*)$ para a via 11aII.....	84

Figura 3.23. $k(E^*)$ para a via 11bII	84
Figura 3.24. Energia CASSCF(2,2)MP2/6-311++G(3df,p) + EPZ, em função do comprimento de ligação para vias 6bI 7, 11aI, 12 e 13	86
Figura 3.25. Energia B3LYP/6-311++G(3df,p) + EPZ, em função do comprimento de ligação para as vias 6aI e 11bI, a partir dos confôrmeros 1 e 2	86
Figura 3.26. ΔG obtido com energia CASSCF(2,2)MP2/6-311++G(3df,p) em função do comprimento de ligação para vias 6bI, 7, 11aI, 12 e 13	87
Figura 3.27. Transferência do radical metila entre os oxigênios da molécula. Energias obtidas com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p) + EPZ.....	88
Figura 3.28. Transferência do radical etila entre os oxigênios da molécula. Energias obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) + EPZ	88
Figura 3.29. Diferentes conformações do acetato de metila, energias obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) + EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p).	90
Figura 3.30. Diferentes conformações do acetato de etila, energias obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) + EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p).	90
Figura 3.31. IRC para a via 3 obtido com B3LYP/6-31G(d)	93
Figura 3.32. IRC para a via 9 obtido com B3LYP/6-31G(d)	95
Figura 3.33. IRC para a via 10 obtido com B3LYP/6-31G(d)	95
Figura 3.34. IRC para a via 8b obtido com B3LYP/6-31G(d)	97
Figura 3.35. Geometrias dos estados de transição e confôrmeros do ácido acético para a reação de decomposição.	100
Figura 3.36. Energia para a via 6bI de acordo com o comprimento de ligação da molécula pseudodiatômica	105

Figura 3.37. Comparação entre $S(r)$ obtido a partir da equação 2.102 e 3.2 com valores obtidos através das funções de partição vibracional.....	110
Figura 3.38. $k(E^*)$ calculados para a via 6bI utilizando o método de Forst e ΔG	112
Figura 3.39. Variação de energia para a via 7 de acordo com o comprimento de reação da molécula pseudodiatômica.....	114
Figura 3.40. Comparação entre $S(r)$ obtido a partir da equação 2.102 e 3.3 com valores obtidos através das funções de partição vibracional.....	119
Figura 3.41. $k(E^*)$ calculados para a via 7 utilizando o método de Forst e ΔG	121
Figura 4.1. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição.....	130
Figura 4.2. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.	134
Figura 4.3. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.	134
Figura 4.4. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com OH obtido com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) + EPZ.....	135
Figura 4.5. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.	135
Figura 4.6. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.	136
Figura 4.7. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com OH obtido com mPW1B95-44/6-31+G(d,p) + EPZ.....	136
Figura 4.8. Constantes de velocidade canônicas para as vias 14a e 14b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.	146

Figura 4.9. Constantes de velocidade canônicas para as vias 15a e 15b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	146
Figura 4.10. Constantes de velocidade canônicas para as vias 16a, 16b e 16c de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.	147
Figura 4.11. Constantes de velocidade canônicas para a via 17 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	147
Figura 4.12. Constantes de velocidade canônicas para as vias 18a e 18b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.	148
Figura 4.13. Constantes de velocidade canônicas calculadas e experimentais para o acetato de metila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	148
Figura 4.14. Constantes de velocidade canônicas calculadas e experimentais para o acetato de etila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	149
Figura 4.15. Constantes de velocidade canônicas para a via 15a, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 1, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	152
Figura 4.16. Constantes de velocidade canônicas para a via 17, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 1, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	153

Figura 4.17. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de metila, utilizando o funcional mpW1B65-41 na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 2, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	154
Figura 4.18. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de etila, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 2, dados experimentais das ref. (38) e (35).....	155
Figura 5.1. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição.....	171
Figura 5.2. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.	175
Figura 5.3. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.	175
Figura 5.4. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com Cl obtido com BHandHLYP/6-311+G(d,p) + EPZ.....	176
Figura 5.5. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.	176
Figura 5.6. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.	177
Figura 5.7. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com Cl obtido com BHandHLYP/6-311+G(d,p) + EPZ.....	177
Figura 5.8. Constantes de velocidade canônicas para a via 19 de acordo com o método de cálculo utilizado, na otimização de geometria.....	181
Figura 5.9. Constantes de velocidade canônicas para a via 20 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).181	181

Figura 5.10. Constantes de velocidade canônicas para a via 21 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.....	182
Figura 5.11. Constantes de velocidade canônicas para a via 22 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).	182
Figura 5.12. Constantes de velocidade canônicas para as vias 23a e 23b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.	183
Figura 5.13. Constantes de velocidade canônicas para o acetato de metila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).	183
Figura 5.14. Constantes de velocidade canônicas para o acetato de etila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).	184
Figura 5.15. Constantes de velocidade canônicas para a via 20, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento, dados experimentais da ref. (44).	188
Figura 5.16. Constantes de velocidade canônicas para a via 22, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. Os valores com correção para tunelamento foram obtidos utilizando o modelo 1, dados experimentais da ref. (44).	188
Figura 5.17. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de metila, obtidas utilizando o funcional B3LYP para a otimização de geometrias, com e sem correção para tunelamento. Os valores com correção para tunelamento foram obtidos utilizando o modelo 2, dados experimentais da ref. (44).	189
Figura 5.18. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de etila, obtidas utilizando o método MP2 para a otimização de geometria, com e sem correção	

para tunelamento. Os valores com correção para tunelamento foram obtidos utilizando o modelo 2, dados experimentais da ref. (44)..... 190

Figura 5.19. Reações do radical derivado do acetato de metila200

Figura 5.20. Reações do radical derivado do acetato de etila.....201

Figura 5.21. Reações do radical derivado do acetato de etila.....201

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Constantes de velocidade e condições experimentais para a reação de OH com acetato de metila e etila.....	31
Tabela 1.2 - Constantes de velocidade e condições experimentais para a reação de Cl com acetato de metila e etila.....	34
Tabela 3.1 - Vias de reação do acetato de metila	66
Tabela 3.2 - Vias de reação do acetato de etila	67
Tabela 3.3 - Valores de barreiras de energia para as vias de reação, entalpias de reação e valores experimentais (14) e estimados (32) (valores em kcal mol ⁻¹).....	71
Tabela 3.4 - Dados para as constantes de velocidade a 298K obtidos com CCSD(T)//B3LYP:	72
Tabela 3.5 - Dados para as constantes de velocidade a 298K obtidos com CCSD(T)//MP2:..	72
Tabela 3.6 - Fator pré exponencial de Arrhenius (A) e Energia de ativação (E _a) para a vias 4 e 8a.....	82
Tabela 3.7 - Comprimento de ligação onde ocorre o estado de transição (ET) e energia da barreira para a reação, determinados a partir do máximo de ΔG.....	87
Tabela 3.8 - Momentos de inércia para o acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p).....	103
Tabela 3.9 - Momentos de inércia para o radical derivado do acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p).....	104
Tabela 3.10 - Momentos de inércia para o radical metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)	104
Tabela 3.11 - Frequências vibracionais para a via 6bI obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p).....	107

Tabela 3.12 - Funções de partição vibracionais calculadas a partir dos dados da Tabela 3.11 e $S(r)$ calculado a partir das funções de partição, q_v	109
Tabela 3.13 -Dados para cálculo variacional da via 6bI.....	111
Tabela 3.14 - Momentos de inércia para o radical derivado do acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p).....	113
Tabela 3.15 - Momentos de inércia para radical derivado do acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p).....	113
Tabela 3.16 - Frequências vibracionais para a via 7 obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p).....	115
Tabela 3.17 - Funções de partição calculadas a partir dos dados da Tabela 3.16 e $S(r)$ calculado a partir das funções de partição q_v	117
Tabela 3.18 - Dados para cálculo variacional da via7.....	120
Tabela 3.19 - Comprimentos de ligação onde foi determinada a estrutura do estado de transição a 298K, no valor máximo de ΔG ou utilizando o método de Forst.....	121
Tabela 4.1 - Parâmetros para cálculo da constante canônica de velocidade para a interconversão entre confôrmeros dos acetatos	126
Tabela 4.2 - Valores da constante de velocidade de interconversão entre os isômeros 1 e 2 do acetato de metila	126
Tabela 4.3 - Valores da constante de velocidade de interconversão entre os isômeros 1 e 2 e 1 e 3 do acetato de etila.....	127
Tabela 4.4 - Intermediários determinados a partir dos cálculos de IRC para o acetato de metila	128
Tabela 4.5 - Intermediários determinados a partir dos cálculos de IRC para o acetato de etila	129

Tabela 4.6 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol ⁻¹ , para o acetato de metila	132
Tabela 4.7 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol ⁻¹ , para o acetato de etila	133
Tabela 4.8 - Valores de fator de simeria, σ , para as reações dos acetatos com OH.....	138
Tabela 4.9 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)	139
Tabela 4.10 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)	140
Tabela 4.11 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de metila obtidas com mPW1B95-41/6-31+G(d,p).....	141
Tabela 4.12 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p).....	142
Tabela 4.13 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)	143
Tabela 4.14 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de etila obtidas com mPW1B95-44/6-31+G(d,p).....	144
Tabela 4.15 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de metila obtidas com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) com as vias 14a, 14b e 15b corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2	156
Tabela 4.16 - Constantes de velocidade canônicas (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) para a reação do acetato de etila obtidas com mPW1B95-44/6-31+G(d,p) com as vias 16a, 16b, 16c, 18a e 18b corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2	157
Tabela 4.17 - Cálculo das constantes utilizando o método SAR para as reações dos acetatos de metila e etila, k ₁ representa a constante para a reação de OH com o grupo CH ₃	

ligado ao grupo carboxilato, k_2 a constante para a reação com o grupo CH_2 e k_3 a constante para a reação com o grupo CH_3 do alcóxido, em unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dados a 298 K.....	159
Tabela 4.18 - Estruturas, barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol^{-1} , para o acetato de metila	162
Tabela 4.19 - Constantes de velocidade total, k_{total} , a 298K e de acordo com cada via (k_{14a} , k_{14b} , k_{15a} , k_{15b}) em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, obtidas por Yang et. al., Jørgensen, et. al., neste trabalho e os valores experimentais.....	163
Tabela 5.1 - Valores de fator de simeria, σ , para as reações dos acetatos com Cl.....	169
Tabela 5.2 - Intermediários determinados a partir dos cálculos de IRC para o acetato de metila e etila.....	170
Tabela 5.3 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol^{-1} , para o acetato de metila	173
Tabela 5.4 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol^{-1} , para o acetato de etila	174
Tabela 5.5 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)	178
Tabela 5.6 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)	178
Tabela 5.7 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com BHandHLYP/6-311+G(d,p).....	179
Tabela 5.8 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p).....	179
Tabela 5.9 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)	180

Tabela 5.10 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com BHandHLYP/6-311+G(d,p)	180
Tabela 5.11 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) com as vias 19 e 20 corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2	191
Tabela 5.12 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) com as vias 21, 23a e 23b corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2.....	191
Tabela 5.13 - Cálculo das constantes utilizando o método SAR para a s reações dos acetatos de metila e etila, k_1 representa a constante para a reação de Cl com o grupo CH_3 ligado ao grupo carboxilato, k_2 a constante para a reação com o grupo CH_2 e k_3 a constante para a reação com o grupo CH_3 do alcóxido, em unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, dados a 298 K.....	194
Tabela 5.14 - Valores de constantes de velocidade canônica para as vias dominantes de reação do acetato de metila com OH e Cl.	195
Tabela 5.15 - Valores de constantes de velocidade canônica para as vias dominantes de reação do acetato de etila com OH e Cl.	196
Tabela 5.16 - Entalpias de reação e barreiras de energia em kcal mol^{-1} a 0K para reações dos derivados dos acetatos com OH e Cl obtidos com B3LYP/6-311++(3df,p)	202

Lista de Símbolos

A	fator pré exponencial de Arrhenius
B	constante espectroscópica rotacional.
β	valor para o cálculo de D_e .
β_c	fator de colisão.
c	constante para o cálculo de S(r).
c^0	unidade de concentração.
D_e	barreira de dissociação sem EPZ.
ΔE	intervalo de energia entre E_{\min} e E_{\max} .
ΔG	energia de Gibbs em relação aos reagentes.
$\Delta^\ddagger G$	energia de Gibbs do estado de transição em relação aos reagentes.
Δr	variação de comprimento de ligação.
E_a	energia de ativação.
E_{\max}	valor máximo de energia.
E_{\min}	valor mínimo de energia.
EPZ	energia do ponto zero.
EPZ _p	energia do ponto zero do(s) produto(s).
EPZ _r	energia do ponto zero do(s) reagente(s).
E_r	energia rotacional (com sobrescrito *, indica energia fornecida à molécula reagente, com sobrescrito + indica energia em excesso no estado de transição)
E_{rot}	energia rotacional de uma molécula pseudodiatômica.
ET	estado de transição.

E_t	energia translacional.
E_v	energia vibracional (com sobrescrito *, indica energia fornecida à molécula reagente, com sobrescrito + indica energia em excesso no estado de transição).
E_{vr}	energia vibracional e rotacional (com sobrescrito *, indica energia fornecida à molécula reagente, com sobrescrito + indica energia em excesso no estado de transição).
E^*	energia fornecida à molécula reagente.
E_o	energia crítica para que a reação ocorra.
$F(X)$	fator de grupo para o substituinte X (Y ou Z) de acordo com o método SAR.
G	energia de Gibbs
h	constante de Planck.
IRC	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i> (coordenada de reação intrínseca).
J	número quântico rotacional.
J_{max}	número quântico rotacional máximo.
k	constante de velocidade.
k_B	constante de Boltzmann.
K_c^\ddagger	constante de equilíbrio entre estado de transição e reagentes.
$k(E^*)$	constante de velocidade microcanônica em função da energia total do reagente de acordo com a teoria RRKM.
k_{global}	constante de velocidade global ou total.
k_{prim}	constante de velocidade para a abstração de hidrogênio do grupo $-CH_3$.
k_{sec}	constante de velocidade para a abstração de hidrogênio do grupo CH_2- .
k_{terc}	constante de velocidade para a abstração de hidrogênio do grupo $=CH-$.
k_{total}	constante de velocidade total ou global.

$k(T,s)$	constante de velocidade canônica de acordo com temperatura T e a coordenada de reação s.
$k^{TVC}(T,s)$	constante de velocidade de acordo com a teoria variacional canônica do estado de transição de acordo com temperatura T e a coordenada de reação s.
k_{uni}	constante de velocidade unimolecular.
k_{∞}	constante de velocidade unimolecular a pressão infinita.
κ	fator de tunelamento ou coeficiente de transmissão.
l	número de modos vibracionais.
L	fator estatístico.
$P(J)$	probabilidade do estado rotacional J.
q_A	função de partição para a molécula A (B, para molécula B, etc).
q_e	função de partição eletrônica
$q_{m,tot}$	função de partição total dos reagentes.
$q_{p,tot}$	função de partição total dos produtos.
q_{rm}	função de partição rotacional molécula reagente.
q_{rp}	função de partição rotacional do produto que era q_{rm} da molécula reagente.
q_{rt}	função de partição rotacional produto (eram vibrações no reagente).
q_{trans}	função de partição translacional correspondente a coordenada de reação.
q_v	função de partição vibracional.
q_1	função de partição para os modos adiabáticos do reagente.
q_1^+	função de partição para os modos adiabáticos do estado de transição.
q_2	função de partição para os modos ativos do reagente.
q_2^+	função de partição para os modos ativos do estado de transição.
q^{\ddagger}	função de partição para o estado de transição.

q_{ET}^{\ddagger}	função de partição molecular do estado de transição sem a função de partição translacional correspondente a coordenada de reação.
R	constante dos gases.
r_a	número de rotores ativos no reagente.
r_e	valor de comprimento ligação no equilíbrio.
r_{min}	comprimento de ligação onde o número de estados vibracionais-rotacionais é mínimo.
RRKM	<i>Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory</i>
r_t	número de rotores nos produtos.
$\rho(E^*)$	densidade de estados vibracionais-rotacionais do reagente com energia E^* .
S	entropia.
SAR	<i>Structure-Activity Relationship</i> ou <i>Structure-Reactivity Relationship</i> (relação estrutura-reatividade).
S(r)	<i>switching function</i> .
σ	fator de simetria, equivalente a L
T	temperatura.
μ	massa reduzida.
ν_c	frequência com que o estado de ativação passa pelo topo da barreira.
V(r)	curva de energia potencial obtida através da função de Morse
W_{ET}	número de estados vibracionais-rotacionais.
z	valor utilizado para cálculo do número ou densidade de estados.
Z	número de colisão.

Sumário

1	Introdução.....	27
1.1	Reações dos acetatos de metila e etila.....	27
1.2	Objetivos.....	37
1.3	Métodos e forma de análise dos resultados	37
2	Métodos teóricos	39
2.1	Métodos mecânicos quânticos	39
2.1.1	Métodos de correlação eletrônica.....	39
2.1.1.1	Métodos multiconfiguracionais.....	40
2.1.1.2	Métodos monoconfiguracionais	40
2.1.1.2.1	<i>Teoria da perturbação de Møller-Plesset</i>	40
2.1.1.2.2	<i>Coupled Cluster</i>	42
2.1.1.2.3	<i>Teoria do funcional de densidade, DFT:</i>	45
2.2	Cálculo de constantes de velocidade	47
2.2.1	Teoria do estado de transição	47
2.2.2	Teoria RRKM.....	49
2.2.3	Teoria variacional do estado de transição.....	54
2.2.4	Reações bimoleculares	59
2.2.5	Efeito de tunelamento.....	61
2.2.6	Relação estrutura-reatividade	64
3	Dissociação multifotônica dos acetatos.....	66
3.1	Metodologia.....	66
3.2	Resultados e discussão	69
3.2.1	Aplicação do método de Forst.....	102
3.2.1.1	Aplicação do método de Forst para a via 6bI.....	103
3.2.1.2	Aplicação do método de Forst para a via 7	112
3.3	Conclusões.....	122
4	Reações de radicais OH com acetatos	124
4.1	Metodologia.....	124
4.2	Resultados e discussão	126
4.2.1	Comparação com resultados anteriores da reação com acetato de metila.....	160

4.3	Conclusões.....	163
5	Reações de Cl com acetatos	167
5.1	Metodologia.....	167
5.2	Resultados e discussão	168
5.3	Comparação entre reações com OH e Cl.....	195
5.4	Reações posteriores dos derivados das reações dos acetatos com OH e Cl	199
5.5	Conclusões.....	202
6	Conclusões Gerais	205
	Referências	208
	Apêndice.....	218
	Lista de Anexos	227

1 Introdução

1.1 Reações dos acetatos de metila e etila

O Biodiesel é composto por ésteres derivados de óleos vegetais. Quando utilizado em motores a explosão, sua combustão incompleta leva a formação de uma variedade de compostos químicos que inclui ésteres metílicos de cadeia curta, aldeídos, e acrilatos de metila (2-4). Além disso, estima-se que cerca de 0,01 a 0,1 % de todos os combustíveis são emitidos diretamente na atmosfera (5).

Os ésteres também são produzidos na natureza e formam uma grande parte das substâncias que dão aroma a frutas e flores. Também estão presentes como feromônios e na forma de triglicérides em plantas e animais (6). Além disso, são usados em larga escala na indústria como solventes, perfumes ou aromatizantes (7). Por exemplo, o acetato de etila é empregado como solvente e dialquil-ftalatos são utilizados como plastificantes (8).

Os acetatos são ésteres derivados de ácido acético e são exemplos de compostos chamados de compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds*, VOCs), termo usado para descrever material orgânico na fase de vapor (com exceção do metano). VOCs são importantes na química atmosférica para a formação de “smog” fotoquímico (9). Estes compostos, na escala de tempo de horas, na presença de luz solar, são convertidos em compostos oxidantes como ozônio e nitratos de peroxiacila como o nitrato de peroxiacetila, ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$), nitrato de peroxipropila ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$) e nitrato de peroxibenzoíla ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$), que são substâncias fitotóxicas e lacrimejantes (5). Uma etapa dessas reações na atmosfera ocorre com a abstração de hidrogênio da molécula orgânica por OH ou Cl, como apresentado na Figura 1.1.

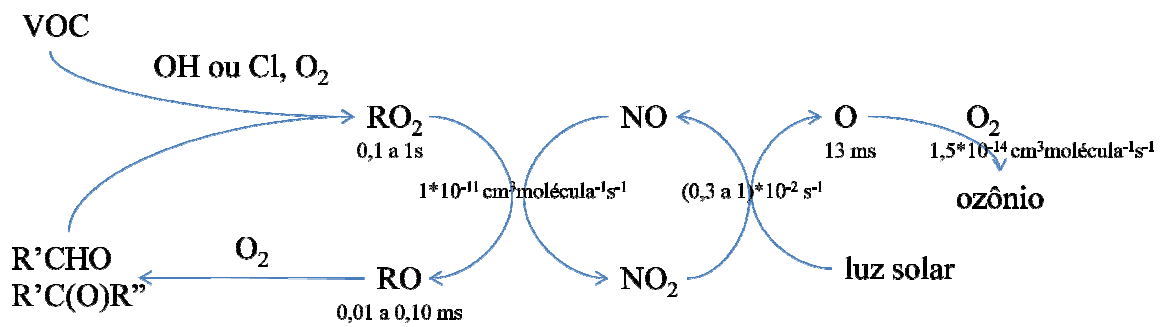


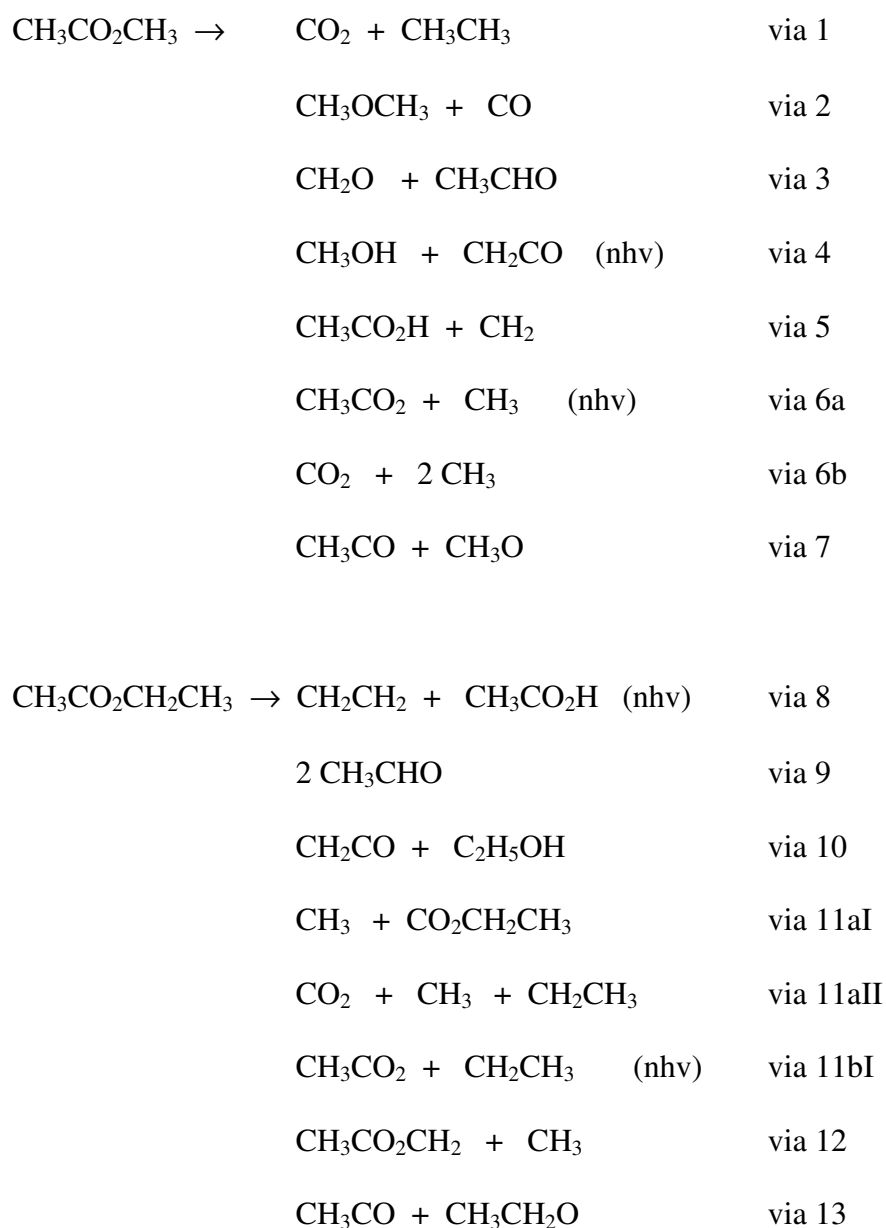
Figura 1.1. Esquema simplificado de reações dos compostos orgânicos voláteis na atmosfera.

Por isso, a difusão destes compostos na atmosfera, tanto pela emissão resultante da combustão incompleta do biodiesel ou de forma natural, deve ser analisada de modo abrangente, pois são passíveis de transformações fotoquímicas e de reações por espécies radicalares e átomos.

Vários estudos experimentais de fotólise e pirólise de acetatos são relatados na literatura científica (10-31).

Estudos da decomposição térmica realizados por Wolf e Rosie (11) em acetato de metila, por análise de cromatografia a gás, são interpretados como resultantes de um mecanismo de reações radicalares, como na cinética realizada por Gil'burd e Moin (12), a temperaturas de 1000 a 1150 K, formando como produtos da reação, metanol, monóxido de carbono, metano e cetano. Carlsen *et al.* (15) e Sulzmann *et al.* (13) também interpretaram a produção de radical metila como um dos principais canais de reação, i.e., um mecanismo de reações radicalares. Por sua vez, na dissociação multifotônica infravermelha (*infrared multiphoton dissociation*, IRMPD), realizada através da análise das energias translacionais dos produtos de uma reação em feixe molecular, do acetato de metila e etila, realizado por Hintsá *et al.* (14), são indicadas vias primárias competitivas e dissociação secundária. Em acetato de etila a via predominante é a formação de etileno e ácido acético com a estimativa de uma energia de ativação de 48,0 kcal mol⁻¹ (por Benson (32)) e entalpia de reação de 36

kcal mol⁻¹. Em menor quantidade os autores colocam a ruptura de ligações na formação de acetóxi e radical etila. As possíveis vias de reação sugeridas para o acetato de metila e etila são:



onde (nhv) trata das vias estudadas na decomposição multifotônica e as demais estimadas usando Benson (33), podendo ser originadas, também, por reações secundárias. Os autores procuraram também explicar as vias multifotônicas usando a teoria RRKM com base nos parâmetros termoquímicos relacionados em Benson (32-34).

Hintsá *et al.* (14) observaram experimentalmente a geração de ceteno e água a partir da decomposição do ácido acético obtido através da via 8, enquanto Saito *et al.* (28) observaram experimentalmente, através de experimentos utilizando ondas de choque, a formação destas substâncias e de dióxido de carbono e metano, indicando duas vias competitivas de decomposição do ácido acético, sendo que o rendimento da via que produz ceteno e água é maior, em contraste com os resultados obtidos quando o reagente inicial da reação é o ácido acético, quando o rendimento das duas vias é o mesmo.

Um estudo recente da dependência da constante de velocidade com a temperatura de alguns acetais com o radical OH, usando a técnica de fluorescência induzida por laser (LIF), realizado por El Boudali *et al.* (35),



indica que o radical OH reage majoritariamente por abstração de átomo de H na terminação alcóxi destes acetatos, com melhora da reatividade com o aumento da cadeia carbônica, no intervalo de temperatura de 243 a 369 K. As constantes de velocidade para as reações dos acetatos foram obtidas em condições de pseudoprimeira ordem, onde os acetatos estavam em excesso, e a concentração de OH foi determinada em função do tempo. Os experimentos foram feitos a pressão de 35 a 100 Torr e as constantes de velocidade e as condições experimentais são apresentadas na Tabela 1.1.

As possíveis reações dos acetatos com o radical OH são:

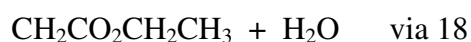
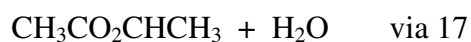
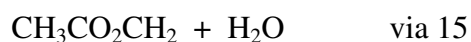


Tabela 1.1 - Constantes de velocidade e condições experimentais^a para a reação de OH com acetato de metila e etila

T / K	[acetato de metila] / 10 ⁴ molécula cm ⁻³	k _{ace.met.} ± 2σ ^b / 10 ⁻¹³ cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹	[acetato de etila] / 10 ⁴ molécula cm ⁻³	k _{ace.et.} ± 2σ ^b / 10 ⁻¹² cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹
243	3,35-49,90	3,54 ± 0,24	1,52-22,62	2,60 ± 0,14
253	3,51-52,09	3,24 ± 0,14	1,31-28,52	2,30 ± 0,05
263	3,23-49,86	3,27 ± 0,15		
273	3,08-47,43	3,19 ± 0,12	0,81-15,13	2,05 ± 0,10
273			0,28-5,67	2,26 ± 0,10 ^d
283			1,10-24,03	1,81 ± 0,06
298	1,64-24,27	3,26 ± 0,08	0,77-13,89	1,74 ± 0,09
298	3,01-43,67	3,18 ± 0,10	1,74-22,56	1,60 ± 0,14
298	3,18-43,07	3,09 ± 0,14 ^b	1,55-26,57	1,71 ± 0,08 ^c
298	3,34-44,54	3,17 ± 0,16 ^c	0,73-13,37	1,76 ± 0,08 ^b
298	1,24-17,05	3,15 ± 0,26 ^d		
323	1,54-23,21	3,40 ± 0,14	0,73-13,04	1,66 ± 0,15
348	1,46-21,29	3,78 ± 0,11	0,64-12,11	1,55 ± 0,14
369	1,32-20,60	4,05 ± 0,19	0,55-11,14	1,52 ± 0,10

a: El Boudali *et al.*(35); b: variação da fluência do laser (diminuição por um fator de 3); c: variação da velocidade de fluxo (diminuição por um fator de 3); d: experimento a 40 Torr

Ainda com referência ao mecanismo de oxidação induzido pelo radical OH, Picquet-Varrault *et al.* (36), mostram que para o acetato de etila, o radical OH ataca predominantemente a função -CH₂- (80%) e em menor extensão o grupo -CH₃- (15%), confirmando que a abstração de hidrogênio ocorre preferencialmente no carbono secundário.

Campbell e Parkinson (37), ao analisarem o resultado da reação de acetatos e propionatos de metila e etila observaram que o ataque do radical OH se dá preferencialmente ao grupo -CH₂- e essa preferência seria explicada pela estabilização, através da ressonância, dos radicais formados. Para o acetato de etila, por exemplo, existiriam três estruturas de ressonância quando o radical é formado pelo ataque ao hidrogênio do grupo -CH₂-, como indicado na Figura 1.2. Já o ataque ao grupo -CH₃ ligado ao carboxilato levaria a apenas duas estruturas de ressonância, como apresentado na Figura 1.3.

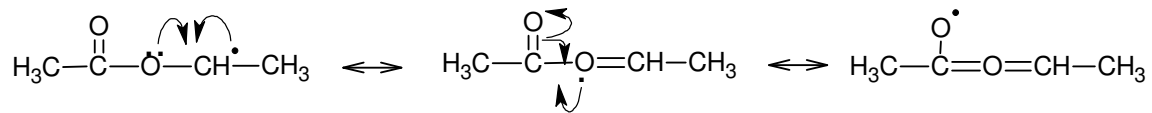


Figura 1.2. Estruturas de ressonância formadas a partir da formação do radical derivado do ataque de OH ao grupo $-\text{CH}_2-$.



Figura 1.3. Estruturas de ressonância formadas a partir da formação do radical derivado do ataque de OH ao grupo $-\text{CH}_3$ ligado ao carboxilato.

Parâmetros de Arrhenius foram determinados por Wallington *et al.* (38) para a reação de OH com os acetatos entre 296 e 440 K obtendo as seguintes expressões para as constantes de velocidade: $k = (8,3 \pm 3,5) \cdot 10^{-13} \exp[-(260 \pm 150)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o acetato de metila e $k = (2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \exp[-(131 \pm 28)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o acetato de etila.

Em outro estudo envolvendo a reação do acetato de etila com OH, mas em presença de NO, N e O₂, Tuazon *et al.* (39) observaram que o acetato reage formando ácido acético como principal produto com rendimento molar de 96%. O mecanismo da reação é explicado como uma reação iniciada pela reação com o radical OH formando um radical alquila (R[•]) que reage rapidamente com O₂ formando o radical peróxido (RO₂[•]) que, na presença de NO, é reduzido a radical alcóxido (RO[•]) que, por sua vez, reage através de um rearranjo para formar um intermediário ou, formar diretamente os produtos CH₃COOH e CH₃CO, como apresentado na Figura 1.4. O mesmo tipo de rearranjo é proposto por Andersen *et al.* (40) para o acetato de metila.

A reação apresentada na Figura 1.4 foi estudada teoricamente através de cálculos de estrutura eletrônica com o funcional de densidade B3LYP e conjunto de bases 6-31G(d,p) por Rayes *et al.* (41) e confirmam que este mecanismo é o principal responsável pela reação do

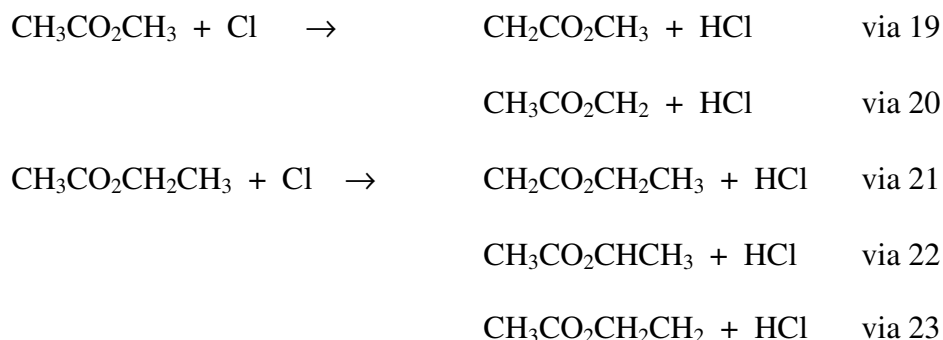
maiores que os valores determinados por Cuevas *et al.* (44). Também, para a reação com Cl é verificado uma elevação da velocidade de reação com o aumento do grupo R na molécula de éster(43;44). Além disso, Christensen *et al.* (46) determinaram que, para a reação do acetato de metila com Cl, 95% da reação ocorre com abstração do hidrogênio do grupo O-CH₃.

Tabela 1.2 - Constantes de velocidade e condições experimentais^a para a reação de Cl com acetato de metila e etila

T / K	P / Torr	[éster] / 10 ¹² molécula cm ⁻³	k ± 2σ / 10 ⁻¹¹ cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹
acetato de metila			
380	80	19-196,2	0,349 ± 0,020
354	80	20,6-210,6	0,346 ± 0,020
331	80	22-226,3	0,323 ± 0,030
310	100	26,4-279,7	0,295 ± 0,026
298	200	27,4-324,4	0,292 ± 0,022
298	100	27,5-291,1	0,272 ± 0,025
298	60	18,3-187,3	0,279 ± 0,02
298	20	26,2-275,8	0,273 ± 0,042
281,5	100	46,8-722,6	0,233 ± 0,025
274,5	100	54,6-741,4	0,256 ± 0,012
264,5	110	62,5-848,2	0,216 ± 0,027
acetato de etila			
380	70	20,1-204,9	1,06 ± 0,32
354	80	20,1-209,2	1,17 ± 0,15
331	80	20-223,5	1,24 ± 0,22
331	80	21,5-223,5	1,19 ± 0,18
310	100	28,9-300,1	1,32 ± 0,20
298	200	42,3-435,5	1,44 ± 0,26
298	60	19-229,6	1,26 ± 0,26
298	20	7,6-83,3	1,29 ± 0,15
298	100	28-311,6	1,32 ± 0,20
281,8	100	22,2-317,8	1,55 ± 0,22
264,5	90	20,2-304,2	1,59 ± 0,21

a: Cuevas *et al.*(44)

As possíveis reações dos acetatos com o radical Cl são:



Em outro estudo mais recente, feito por Andersen *et al.* (40), foram comparadas as constantes de velocidade da reação do acetato de metila com OH e Cl a 293 K, concluindo, também, que a reação com Cl é mais favorecida em relação a reação com OH. Além disso, foi estimado que o tempo de vida do acetato de metila quando a concentração de OH é de $1 \cdot 10^6$ molécula cm^{-3} é de 29 a 46 dias e que, em concentrações de Cl de $1 \cdot 10^6$ molécula cm^{-3} o tempo de vida estimado é de 4,5 a 9 dias.

Com referência a cálculos teóricos, a metodologia semiempírica AM1, MNDO e PM3 foi empregada para explicar e estimar o efeito de substituintes em formiatos(47), os processos de decomposição por estados de transição cíclicos de 6-centros (48), que ocorre na via 8, e na obtenção da ordem de reatividade e na obtenção dos parâmetros de Arrhenius em alguns acetais (49). A energia de ativação, estimada para o estado de transição cíclico, via 8, a partir do acetato de etila varia de 79,30 kcal mol^{-1} a 47,38 kcal mol^{-1} de acordo com o método empregado (47-49). Ainda, foram feitos cálculos utilizando funcional de densidade B3LYP para o estudo do mecanismo de pirólise do ácido acético, um dos produtos da via 8 (50).

Destaca-se também, dois artigos que foram publicados na literatura científica, durante a realização deste trabalho, contendo uma interessante análise teórica para a reação do acetato de metila com o radical OH. No primeiro deles, de Yang *et al.* (51), foram obtidas as estruturas dos estados de transição e intermediários pré e pós estado de transição para três vias de reação, duas de ataque ao hidrogênio do grupo CH_3 da porção alcóxido (uma com o OH no

plano da molécula e outra fora do plano) e uma para o ataque ao hidrogênio do grupo CH₃ da porção carboxilato. As geometrias das moléculas foram obtidas com metodologia MP2/6-311G(d,p) e as energias com MC-QCISD. As constantes de velocidade foram obtidas através do método variacional e correções de tunelamento de pequena curvatura(small-curvature tunneling, SCT) foram adicionadas. Os valores de constantes de velocidade obtidos ficaram bem próximos dos valores experimentais mas não acompanham o aumento dos valores experimentais a baixas temperaturas. Os cálculos indicam que a reação ocorre preferencialmente na porção alcóxido da molécula de acetato de metila.

No segundo trabalho, de Jørgensen, *et al.* (52), além das estruturas encontradas por Yang *et al.* (51) foi determinado mais um estado de transição para a reação com o hidrogênio do grupo CH₃ da porção carboxilato (com o OH no plano da molécula). As geometrias e energias das moléculas foram obtidas com vários métodos, mas os que obtiveram resultados mais próximos dos experimentais foram CBS-QB3 e CCSD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/aug-cc-pVTZ. As constantes de velocidade canônicas foram obtidas através da teoria convencional do estado de transição e o efeito de tunelamento foi incluído através da correção de Wigner. Ao contrário dos resultados de Yang *et al.* (51), os valores de constante obtidos a partir de CBS-QB3 apresentam um aumento a baixas temperaturas, sendo este aumento bastante acentuado quando a correção para tunelamento é adicionada, o que afasta os valores calculados dos experimentais. Já para os valores de constante obtidos a partir dos resultados de CCSD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/aug-cc-pVTZ, não é observado um aumento nos valores das constantes a baixas temperaturas, mas esse aumento é observado quando é feita a inclusão da correção de tunelamento, entretanto esse aumento é bastante acentuado e afasta os valores calculados dos experimentais. Jørgensen, *et. al.* (52) também concluem que o ataque ao hidrogênio do grupo CH₃ da porção alcóxido é predominante, respondendo por cerca de 96% da reação.

1.2 Objetivos

Elucidar o mecanismo e as vias competitivas nos processos de dissociação unimolecular dos acetatos de metila e etila e nas reações radicalares com OH e átomos de Cl, por cálculos teóricos, explorando a potencialidade destes ésteres como subprodutos dos biocombustíveis e o provável impacto ambiental. O efeito ambiental poderá ser analisado a partir da obtenção das entalpias de reações nos processos de oxidação e da caracterização dos prováveis estados de transição com cálculo das barreiras de ativação das vias de reação propostas, além do cálculo das constantes de velocidade.

Ainda são, também, analisadas as diferentes vias de reação para as reações unimoleculares a partir dos resultados de cálculos de estrutura eletrônica, utilizando a teoria RRKM.

1.3 Métodos e forma de análise dos resultados

Os cálculos *ab initio* e DFT foram realizados com o programa (53) Gaussian 03¹, enquanto que, os cálculos RRKM (54) foram processados em microcomputadores PC com o programa SuperRRKM (55).

A análise das vias competitivas de decomposição unimolecular foi realizada pela escolha do método de cálculo de estrutura eletrônica (MP2, DFT) e conjunto de bases na obtenção das estruturas das moléculas e do método CCSD(T) para a obtenção das energias e cálculo das barreiras de ativação. Esses resultados foram usados na obtenção da constante $k(E^*)$ para a formação do estado de transição das vias de reação propostas.

¹-No cluster da alcatéia do Laboratório Científico de Computação Avançada da Universidade de São Paulo e em PCs nos laboratórios do IQ-USP.

Para as reações com as espécies radicalares (OH e Cl) o cálculo da entalpia de reação, visando a compreensão do processo de oxidação dos acetatos em fase gasosa, também foi adequado o melhor modelo teórico (Teoria da perturbação de Møller-Plesset, MP2, ou Funcional de Densidade, DFT) e conjunto de bases na obtenção das estruturas, e o método Coupled Cluster incluindo simples, duplas e triplas excitações perturbativas, CCSD(T), foi utilizado para a obtenção das energias com base nos valores das constantes de velocidade publicados até o momento.

Para todas as reações, os estados de transição foram confirmados através de cálculo IRC (*intrinsic reaction coordinate*).

Como proposta, as vias de interesse foram relacionadas em dois blocos: o primeiro constituído pelo cálculo da barreira de ativação para os processos de decomposição unimolecular e obtenção das constantes microcanônicas de acordo com a teoria RRKM, e o segundo, constituído de cálculo da entalpia de reação e constantes de velocidade dos acetatos com radicais OH e Cl. Para estas reações também foi considerado o efeito de tunelamento quântico nos valores das constantes de velocidade, sendo este efeito calculado utilizando o programa TAMkin (56).

2 Métodos teóricos

2.1 Métodos mecânicos quânticos

A equação de Schrödinger descreve a função de onda de uma partícula ou de um sistema composto por um conjunto de partículas, no caso de uma molécula, e sua solução leva a obtenção das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Alguns métodos para a resolução da equação de Schrödinger e obtenção das funções de onda envolvem a separação de variáveis de espaço e tempo, a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer e o uso de orbitais moleculares (57;58).

A teoria Hartree-Fock indica um meio de obter as energias e funções de onda para um sistema de partículas, utilizando como função de onda um determinante composto por orbitais moleculares e utilizando o princípio variacional (57).

Mais informação sobre as teorias e sobre os métodos podem ser encontrados na literatura em livros sobre mecânica quântica (57-60) e no nosso trabalho de mestrado (61). Além disso, informações sobre o uso desses métodos codificados no programa Gaussian podem ser encontradas no livro de Foresman e Frisch (62).

Nas próximas seções será apresentado um resumo com as linhas gerais das teorias utilizadas na obtenção das estruturas e energias das substâncias estudadas neste trabalho.

2.1.1 Métodos de correlação eletrônica.

O método Hartree-Fock não trata de maneira adequada a correlação entre os movimentos dos elétrons no sistema molecular, especialmente aquela entre elétrons de spins opostos. Os métodos que procuram adicionar este efeito de correlação são conhecidos como métodos de correlação eletrônica ou métodos pós-SCF. Como exemplos temos os métodos

multiconfiguracionais e métodos monoconfiguracionais como o método da Teoria da perturbação de Møller-Plesset (57;58;60).

2.1.1.1 Métodos multiconfiguracionais

No método conhecido como interação de configurações (Configuration Interaction, CI), elétrons são excitados de orbitais ocupados para orbitais virtuais, gerando mais de um determinante para expressar a função de onda. Neste caso a função de onda é escrita como uma combinação linear de determinantes com coeficientes de expansão determinados variacionalmente para que a energia seja mínima.

No método de *Multi-configuration Self-consistent Field*, MCSCF, não apenas os coeficientes de expansão são otimizados, mas também os orbitais utilizados para construir os determinantes. Como incluir todos os determinantes possíveis de se criar a partir dos orbitais de referência leva a um número muito grande de configurações, costuma-se limitar o número de configurações utilizadas nos cálculos, escolhendo os orbitais ocupados e virtuais que serão utilizados nos cálculos. Esse grupo de orbitais é chamado de espaço ativo e o método passa a se chamar *Complete Active Space Self-consistent Field*, CASSCF.

A principal vantagem dos métodos multiconfiguracionais é que eles podem descrever melhor sistemas com orbitais degenerados ou quase degenerados, estados excitados, estruturas de ressonância não equivalentes, e a quebra de ligações químicas(57).

2.1.1.2 Métodos monoconfiguracionais

2.1.1.2.1 Teoria da perturbação de Møller-Plesset

A teoria da perturbação (63) é baseada na divisão do hamiltoniano em duas partes:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.23)$$

onde λV é uma perturbação aplicada a H_0 , uma correção que é considerada pequena em relação a este. Isto sugere que as funções e energias perturbadas podem ser expressas como uma série de potências em V :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad (2.24)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots$$

Substituindo equação 2.23 e 2.24 na equação de Schrödinger temos (57;62):

$$(H_0 + \lambda V) (\Psi^0 + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^0 + \lambda E^{(1)} + \dots) (\Psi^0 + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad (2.25)$$

Após expandir os produtos, podemos equacionar os coeficientes λ de cada lado da equação, para cada potência de λ , levando a uma série de relações representando ordens sucessivas de perturbação, como as que correspondem a potências de 0, 1 e 2 de λ a seguir:

$$(H_0 + E^{(0)}) \Psi^{(0)} = 0 \quad (2.26)$$

$$(H_0 + E^{(0)}) \Psi^{(1)} = (E^{(1)} - V) \Psi^{(0)} \quad (2.27)$$

$$(H_0 + E^{(0)}) \Psi^{(2)} = (E^{(1)} - V) \Psi^{(1)} + E^{(2)} \Psi^{(0)} \quad (2.28)$$

H_0 é definido como a soma de operadores Fock de um elétron e $E^{(0)}$ é a soma de energia dos orbitais. Multiplicando a equação 2.27 por $\langle \Psi^{(0)} |$ de cada lado temos a seguinte expressão para $E^{(1)}$ (57;62):

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.29)$$

Somando $E^{(0)}$ e $E^{(1)}$ temos a energia Hartree-Fock (pois $H_0 + V$ é o hamiltoniano completo). Multiplicando a equação 2.28 por $\langle \Psi^{(0)} |$ de cada lado temos a seguinte expressão para $E^{(2)}$:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | (V - E^{(1)}) | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.30)$$

É necessário encontrar $\Psi^{(1)}$ antes de determinar $E^{(2)}$. Podemos obter esta função como uma combinação linear de funções de onda substituídas e resolver os coeficientes:

$$\Psi^{(1)} = \sum_s a_s \Psi_s \quad \ni \quad H_0 \Psi_s = E_s \Psi_s \quad (2.31)$$

Substituindo a equação 2.31 na equação 2.27 podemos usar a equação a seguir para obter os coeficientes:

$$(H_0 - E^{(0)}) \sum_s a_s \Psi_s = (E^{(1)} - V) \Psi^{(0)} \quad (2.32)$$

Multiplicando a equação 2.32 por uma função substituída arbitrária, Ψ_t^* , de cada lado e resolvendo para $a_s = a_t$ (os termos envolvendo Ψ_s e Ψ_t com $s \neq t$ são iguais a 0) temos (57;62):

$$a_t = \frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^0 \rangle}{E^{(0)} - E_t} \quad (2.33)$$

Este coeficiente resulta na expressão pra $\Psi^{(1)}$:

$$\Psi^{(1)} = \sum_t \left(\frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^0 \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \Psi_t \quad (2.34)$$

A expressão 2.34 pode ser utilizada na equação 2.30 para obtenção de $E^{(2)}$:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle = \left\langle \Psi^{(0)} \left| V \right| \sum_t a_t \Psi_t \right\rangle = \sum_t a_t \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle \\ &= \sum_t \frac{\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} = - \sum_t \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Aqui tanto o numerador quanto o denominador são positivos, logo a energia $E^{(2)}$ é negativa, diminuindo assim a energia total do sistema. Essa é a correção de segunda ordem Møller-Plesset para a energia (MP2).

De maneira similar correções de terceira e quarta ordem podem ser calculadas.

2.1.1.2.2 Coupled Cluster

O método da teoria da perturbação Møller-Plesset inclui todas as correções (S, D, T, etc) à função de onda de referência até uma dada ordem (2, 3, 4, etc). O objetivo do método

Coupled Cluster (64;65) é incluir todas as correções de um determinado tipo até uma ordem infinita. A função de onda coupled cluster é escrita como:

$$\Psi_{cc} = e^T \Psi^{(0)} \quad (2.43)$$

Onde:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \quad (2.44)$$

E o operador cluster é dado por:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (2.45)$$

O operador T_i atuando na função de onda de referência, geralmente uma função de onda obtida pelo método Hartree Fock, gera todos os i -ésimos determinantes de Slater excitados.

$$\begin{aligned} T_1 \Psi^{(0)} &= \sum_i^{\text{ocup. virt.}} \sum_a t_i^a \Psi_i^a \\ T_2 \Psi^{(0)} &= \sum_{i < j}^{\text{ocup. virt.}} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde os termos t , são chamados de amplitude. T_1 gera todos os determinantes de Slater possíveis excitando um elétron de um orbital ocupado para um orbital virtual, enquanto T_2 gera determinantes excitando dois elétrons de orbitais ocupados para orbitais virtuais.

A partir das equações 2.44 e 2.45 o operador exponencial pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} e^T &= 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 \right) + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3 \right) \\ &+ \left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{1}{2} T_2^2 + \frac{1}{2} T_2 T_1^2 + \frac{1}{24} T_1^4 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.47)$$

O primeiro termo gera a função de onda de referência HF e, o segundo, todos os estados mono-excitados. O termo no primeiro parênteses gera todos os estados duplamente

excitados, que podem ser chamados de conectados, T_2 , ou desconectados, T_1^2 , e assim por diante

A partir do operador em 2.47, temos que:

$$E_{cc} = \langle \Psi^{(0)} | He^T | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.49)$$

Na prática, o operador cluster deve ser truncado em algum nível de excitação. A inclusão do operador T_1 , apenas, não altera o resultado obtido com método HF, já que os elementos de matriz entre HF e estados mono excitados é zero. O menor nível de aproximação é $T = T_2$, conhecido como Coupled Cluster Doubles (CCD). Usando $T = T_1 + T_2$ leva ao modelo CCSD. Já utilizar $T = T_1 + T_2 + T_3$ gera o modelo CCSDT, que já exige muito mais recurso computacional e, por isso, uma estratégia é utilizar $T = T_1 + T_2$ e obter a contribuição de excitações triplas a partir de uma fórmula dada por MP4, mas utilizando as amplitudes obtidas com CCSD ao invés dos coeficientes de perturbação para a correção das funções de onda sendo, neste caso, o método indicado pela sigla CCSD(T).

A teoria coupled cluster padrão é baseada num único determinante como referência e, por isso, o método funciona melhor quando a função de onda baseada neste determinante é suficiente para descrever o sistema em estudo. Uma maneira de sabermos se o determinante é uma boa função de referência, é utilizar o diagnóstico T_1 , que consiste na norma da amplitude das excitações únicas dividida pela raiz do número de elétrons (66):

$$T_1 = \frac{|t_1|}{\sqrt{N}} \quad (2.50)$$

T_1 maior que 0,02 indica que a função de onda de referência é melhor descrita por mais de um determinante.

2.1.1.2.3 Teoria do funcional de densidade, DFT:

A metodologia do funcional de densidade se baseia na estratégia de modelar a correlação eletrônica através de funcionais da densidade eletrônica.

O teorema de Hohenberg-Kohn (67) demonstra que existe um único funcional que determina o estado fundamental de energia e a densidade eletrônica de maneira exata. Entretanto, a forma deste funcional não é conhecida e funcionais aproximados são empregados. Seguindo o trabalho de Kohn e Sham (68), os funcionais empregados atualmente separam a energia em diversos termos (62;69-71):

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.36)$$

onde E^T é a energia cinética dos elétrons, E^V inclui termos descrevendo a energia potencial da atração núcleo-elétron e repulsão núcleo-núcleo, E^J é o termo relacionado a repulsão elétron-elétron, e E^{XC} é o termo de troca-correlação e inclui a parte restante das interações elétron-elétron.

Todos os termos, com exceção da interação núcleo-núcleo, dependem da densidade eletrônica, ρ . E^{XC} é comumente dividido em duas partes, chamadas de troca, $E^X(\rho)$, e correlação, $E^C(\rho)$ (62;69).

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.37)$$

Ambos os termos podem ter duas formas distintas: funcionais locais, que dependem apenas da densidade eletrônica, e funcionais gradiente-corrigidos, que dependem da densidade eletrônica e do seu gradiente (69).

Métodos de funcional de densidade puros são obtidos formando pares de funcionais de correlação e troca. Por exemplo, o funcional BLYP é obtido utilizando o funcional de troca gradiente-corrigido de Becke com o funcional de correlação gradiente-corrigido de Lee, Yang e Parr.

A teoria Hartree-Fock também inclui um termo de troca na sua formulação. Becke formulou funcionais híbridos que incluem uma mistura de termos de troca Hartree-Fock e DFT em conjunto com funcionais de correlação DFT, definindo E^{XC} (62;69):

$$E_{\text{híbrido}}^{XC} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^X + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{XC} \quad (2.41)$$

onde os termos c_{HF} e c_{DFT} são constantes. Um funcional de três parâmetros definido por Becke (B3LYP) (47;72) tem a forma:

$$E_{\text{B3LYP}}^{XC} = E_{\text{LDA}}^X + c_0 (E_{\text{HF}}^X - E_{\text{LDA}}^X) + c_x \Delta E_{\text{B88}}^X + E_{\text{VWN3}}^c + c_c (E_{\text{LYP}}^c - E_{\text{VWN3}}^c) \quad (2.42)$$

onde c_0 , c_x e c_c são parâmetros determinados por Becke (0,20, 0,72 e 0,81, respectivamente) com o objetivo de melhor reproduzir energias de atomização, potenciais de ionização, afinidades protônicas e energias atômicas, utilizando o grupo de substâncias G1, E_{LDA}^X é o termo de troca local, E_{HF}^X é o termo de troca Hartree Fock, ΔE_{B88}^X , é a correção, utilizando o gradiente da densidade eletrônica, desenvolvida por Becke ao termo de troca LDA, E_{VWN3}^c é o termo de correlação local que pode ser corrigido pelo termo de correlação E_{LYP}^c .

Para o funcional mPW1B95-n (73) temos:

$$E_{\text{mPW1B95-n}}^{XC} = c E_{\text{HF}}^X + (1 - c) (c_2 E_{\text{LDA}}^X + c_3 \Delta E_{\text{não local}}^X) + E_{\text{local}}^c \quad (2.43)$$

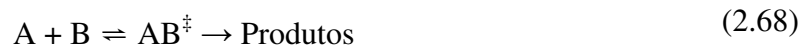
Para o funcional mPW1B95-41 (73) temos $c=0,41$, o termo de troca não local é o de Perdew-Wang 1991 modificado por Adamo and Barone e o termo de correlação não local é o criado por Beck. No Funcional mPW1B95-44 (74) é o mesmo do anterior com $c=0,44$. E para o funcional BHandLYP:

$$E_{\text{BHandLYP}}^{XC} = 0,5 E_{\text{HF}}^X + 0,5 E_{\text{LDA}}^X + 0,5 \Delta E_{\text{B88}}^X + E_{\text{LYP}}^c \quad (2.44)$$

2.2 Cálculo de constantes de velocidade

2.2.1 Teoria do estado de transição

A teoria do estado de transição (75) ou do complexo ativado modela a reação como um processo de dois passos, onde os reagentes A e B estão em equilíbrio com o estado de transição AB^\ddagger que, por sua vez, forma o produto P :



Que leva à constante de equilíbrio:

$$K_c^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]c^0}{[A][B]} = \frac{(q^\ddagger/V)c^0}{(q_A/V)(q_B/V)} \quad (2.69)$$

onde c^0 é a unidade de concentração, q_A , q_B e q^\ddagger são as funções de partição moleculares para A, B e AB^\ddagger respectivamente e V é o volume. A lei de velocidade para esta reação é:

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = \nu_c [AB^\ddagger] \quad (2.70)$$

onde ν_c é a frequência com que o estado de ativação passa pelo topo da barreira, como esquema na Figura 2.1.

A partir das equações 2.69 e 2.70 é possível obter a expressão para a constante de velocidade para a reação no ensemble canônico (76;77):

$$k = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{(q_{ET}^\ddagger/V)}{(q_A/V)(q_B/V)} \exp(-E_0/k_B T) \quad (2.71)$$

onde q_{ET}^\ddagger é a função de partição molecular do estado de transição sem a função de partição translacional correspondente a coordenada de reação, q_{trans} , sendo, portanto, $q^\ddagger = q_{trans} * q_{ET}^\ddagger$. E_0 é a diferença de energia entre reagentes e estado de transição incluindo a energia do ponto zero, EPZ ($EPZ = \Sigma h\nu/2$, onde ν é a frequência vibracional), k_B é a constante de Boltzmann, h a

constante de Plank e σ é um fator que leva em consideração a simetria das moléculas quando essa simetria não é levada em consideração nos cálculos das funções de partição rotacionais.

A energia de Gibbs também pode ser expressa em termos da constante de equilíbrio,

$$\Delta^\ddagger G^\circ = -RT \ln K_c^\ddagger \quad (2.72)$$

Utilizando a equação 2.72 na equação 2.71 temos:

$$k = \frac{k_B T}{hc^\circ} \exp(-\Delta^\ddagger G^\circ / RT) \quad (2.73)$$

A teoria do estado de transição se baseia nas seguintes suposições(78):

A reação ocorre em estado eletronicamente adiabático, e com acoplamento vibrônico desprezível; a reação ocorre num universo clássico e efeitos como tunelamento e reflexão são introduzidos a posteriori; a distribuição de estados das moléculas reagente é dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann; as moléculas dos reagentes que cruzam a hipersuperfície que divide reagentes e produtos (estado de transição) na direção dos produtos não retornam no sentido dos reagentes; mesmo na ausência de equilíbrio entre os reagentes e os produtos, a estrutura do estado de transição se transforma na estrutura dos produtos.

Os resultados obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica podem ser utilizados para determinar as constantes de velocidade das reações. As curvas de energia, obtidas através desses métodos, podem ser divididas em dois tipos: de estado de transição rígido, onde este tem energia maior que reagentes e produtos e a curva de energia potencial da reação apresenta uma barreira de energia definida (Figura 2.1), ou de estado de transição livre, onde não ocorre a formação de uma barreira definida de energia quando os produtos formam o estado de transição (Figura 2.2).

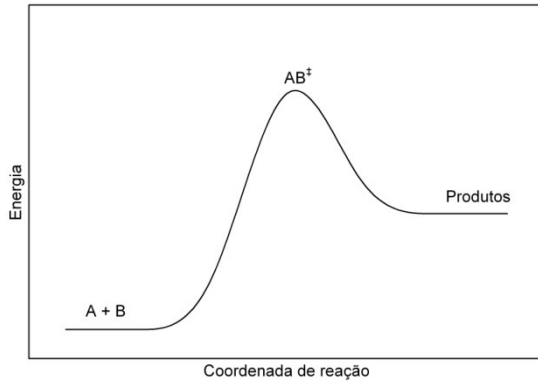


Figura 2.1. Reação com estado de transição rígido

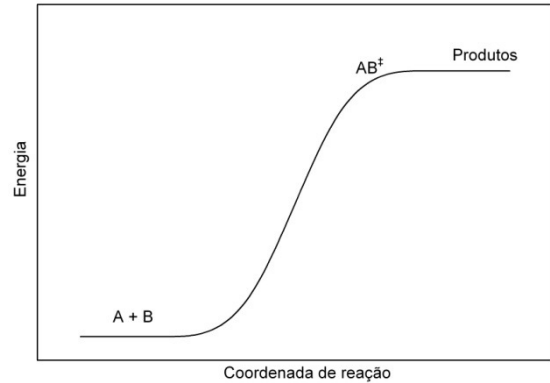


Figura 2.2. Reação com estado de transição livre

Os valores de energia eletrônica, ϵ_0 , além das estruturas otimizadas das moléculas e modos normais de vibração, podem ser utilizadas na obtenção do ΔG da reação. Para cada molécula:

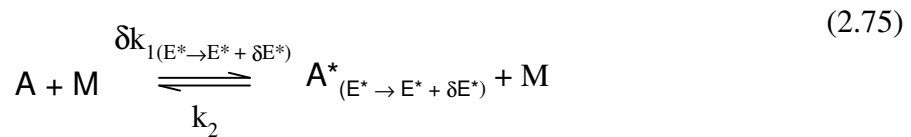
$$G = \epsilon_0 + \{[(E_t + E_r + E_v) + k_B T] - TS\} \quad (2.74)$$

onde G é a energia de Gibbs, E_t a energia translacional, E_r a energia rotacional, E_v a energia vibracional, T a temperatura e S a entropia.

2.2.2 Teoria RRKM

A Teoria RRKM é uma extensão feita por R. A. Marcus da teoria RRK desenvolvida anteriormente por O. K. Rice, H. C. Ramsperger e L. S. Kassel.

Segundo a Teoria RRKM, a reação unimolecular da molécula A na presença de uma segunda molécula M (que pode ser uma molécula inerte, reagente ou produto) ocorre de acordo com o seguinte mecanismo de reação:



A teoria RRKM utiliza mecânica estatística para calcular as concentrações de A^* e A^+ , e assim trata das maneiras que a energia pode estar distribuída entre os graus de liberdade da molécula. Uma quantidade de energia fixa, que não pode ser redistribuída, não tem interesse para a teoria, e assim, por exemplo, a energia do ponto zero das vibrações moleculares, ZPE, apesar de presente, é sempre a mesma e assim é considerada fixa. A energia translacional da molécula não afeta a velocidade da reação e é considerada fixa, também. Já para a energia vibracional (sem considerarmos a energia do ponto zero) assume-se ter uma rápida distribuição estatística. A energia rotacional pode contribuir para a reação quando, por exemplo, a força centrífuga auxilia em uma reação onde ocorre a quebra de uma ligação, mas pode haver limitações quanto à conservação do momento angular. Se, como resultado, um grau rotacional de liberdade permanece no mesmo estado quântico durante a reação, o modo é chamado de adiabático. Não ocorre troca randômica de energia entre um modo adiabático e os outros graus de liberdade da molécula, mas se o momento de inércia muda, a energia rotacional também deve mudar e este efeito afeta a velocidade da reação, podendo reter ou liberar energia para a molécula.

Comumente, assume-se que todos os graus não adiabáticos de liberdade da molécula são ativos, ou seja, podem contribuir com sua energia não fixa para a reação.

Uma molécula energizada A^* pode ser definida como uma molécula que contém em seus graus de liberdade ativos uma energia não fixa E^+ maior que o valor crítico E_0 , abaixo do qual a reação não ocorre.

A Figura 2.3 contém a terminologia e distribuição da energia na molécula reagente e no estado de transição.

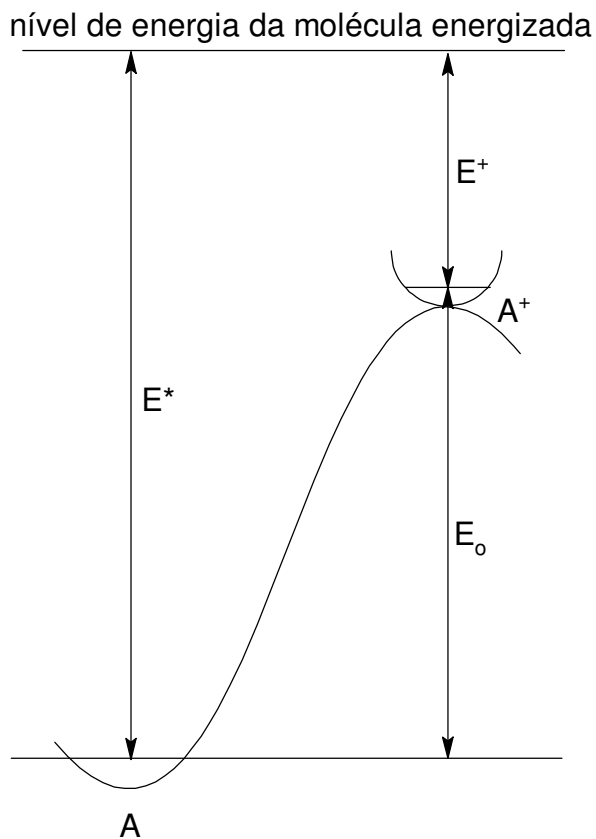


Figura 2.3. Terminologia das energias no esquema RRKM

A energia crítica E_0 pode ser definida como a diferença entre as energias dos estados fundamentais de A^+ e A e esta relacionada à energia de ativação de Arrhenius para a reação. A energia E^* compreende as energias vibracional, E_v^* , e rotacional, E_r^* , sendo, portanto, uma energia vibracional e rotacional E_{vr}^* .

$$E^* \equiv E_{vr}^* = E_v^* + E_r^* \quad (2.77)$$

A energia não fixa total do estado de transição é E^+ , e assim :

$$E^+ = E^* - E_0 \quad (2.78)$$

A energia E^+ , assim como E^* , também é composta por energia vibracional, E^+_v , e energia rotacional, E^+_r , cujas somas são E^+_{vr} . O estado de transição possui também uma energia x , associada à translação deste na coordenada de reação e portanto:

$$E^+ = E^+_{vr} + x = E^+_v + E^+_r + x \quad (2.79)$$

As diferentes possibilidades de distribuição de energia entre vibração, rotação e a translação na coordenada de reação são fatores importantes na determinação do número de estados quânticos correspondentes a dado E^* e E^+ , e portanto, das concentrações no equilíbrio de A^* e A^+ .

A constante de velocidade microcanônica $k(E^*)$, é calculada usando a seguinte equação da teoria RRKM:

$$k(E^*) = \frac{q_1^+ L W_{ET}(E^+)}{q_1 h \rho(E^*)} \quad (2.80)$$

onde L é um fator estatístico relacionado com degenerescência da coordenada de reação, ou seja, ao fato que uma reação pode ocorrer através de caminhos distintos que são cineticamente equivalentes (a energia e a velocidade de reação são as mesmas para cada caminho), $W_{ET}(E^+)$ é a soma de estados com energia menor ou igual a E^+ para o estado de transição, h é a constante de Planck, $\rho(E^*)$ é a densidade de estados do reagente com energia $E^* = E_0 + E^+$, e q_1^+ e q_1 são as funções de partição moleculares para os graus de liberdade adiabáticos, geralmente as rotações da molécula como um todo, para o estado de transição e para o reagente respectivamente. q_1^+ e q_1 , neste caso, entram na equação como uma aproximação que permite levar em conta a energia que pode ser liberada ou retida no estado de transição por causa das mudanças dos momentos de inércia em relação a molécula reagente.

Como $k(E^*)$ depende da energia é possível comparar os diferentes valores que ela assume para diferentes reações que podem ocorrer a partir de uma determinada molécula reagente. Assim é possível analisar como essas diferentes reações competem entre si de acordo com a energia fornecida às moléculas reagentes.

A constante de velocidade unimolecular de primeira ordem da reação global, k_{uni} , é obtida utilizando a seguinte equação da teoria RRKM:

$$k_{\text{uni}} = \frac{Lq_1^+}{hq_1q_2} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \Delta E^+ \sum_{i=1}^{\text{imax}} \left[\frac{W_{\text{ET}}(E_{\text{vr}(i)}^+) \exp\left(\frac{-E_i^+}{RT}\right)}{1 + \frac{k(E_i^*)}{\beta_c Z[M]}} \right] \quad (2.81)$$

onde q_2 é a função de partição molecular dos graus de liberdade ativos da molécula reagente, R é a constante dos gases, T é a temperatura, β_c é o fator de desativação colisional e Z é número de colisão. ΔE^+ e o somatório substituem uma integral (aqui resolvida numericamente).

A pressões altas, como pode ser visto na equação 2.81, $[M]$ passa a ter um valor alto e o denominador do somatório tende ao valor 1. Assim, substituindo ΔE^+ e o somatório por uma integração analítica, temos $k_{\text{uni}} = k_{\infty}$:

$$k_{\infty} = \frac{Lq_1^+}{hq_1q_2} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \int_{E^+=0}^{\infty} W_{\text{ET}}(E_{\text{vr}}^+) \exp\left(\frac{-E^+}{RT}\right) dE^+ \quad (2.82)$$

mas a integral na equação 2.82 corresponde à função de partição molecular para os graus de liberdades ativos do estado de transição, q_2^+ , multiplicada por $k_B T$ e, portanto, k_{∞} pode ser expressa pela equação 2.83:

$$k_{\infty} = \frac{Lk_B T q_1^+ q_2^+}{hq_1 q_2} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad (2.83)$$

que é a semelhante à expressão utilizada na teoria canônica do estado de transição (eq 2.71). A semelhança da equação 2.83 com a equação de Arrhenius permite a obtenção do fator pré-exponencial, A , e da energia de ativação, E_a , através dos coeficientes linear e angular respectivamente em um gráfico de $\ln k_{\infty}$ em função de $1/T$.

Quantidades importantes nas equações para a obtenção de $k(E^*)$ e k_{uni} , são a soma de estados $W_{\text{TS}}(E^+)$ e a densidade de estados $\rho(E^*)$. Essas quantidades podem ser obtidas de dois modos, por contagem direta utilizando os algoritmos desenvolvidos por Beyer-Swinehart (79)

ou por Stein-Rabinovitch (80), ou através de equações analíticas desenvolvidas por Whitten-Rabinovitch (81).

Mais detalhes sobre a Teoria RRKM podem ser obtidos nos livros de Holbrook, Pilling e Robertson (54), e Baer e Hase (82). Os resultados de cálculos utilizando a teoria RRKM apresentados nesta tese foram obtidos com o programa SuperRRKM (55).

2.2.3 Teoria variacional do estado de transição

A teoria variacional do estado de transição é uma modificação na teoria do estado de transição, em que a posição da hipersuperfície que divide reagentes e produtos (estado de transição) é variada na superfície de energia potencial da reação. A constante de velocidade é calculada com a superfície divisora em várias posições, e a menor constante de velocidade é considerada como o valor mais próximo do valor real (78;83). Assim a equação 2.71 pode ser reescrita como:

$$k^{\text{TVC}}(T, s) = \min k(T, s) \quad (2.84)$$

onde $k^{\text{TVC}}(T, s)$ é a constante de velocidade de acordo com a teoria variacional canônica do estado de transição, e é obtida através do valor mínimo de $k(T, s)$, sendo T a temperatura e s a posição do estado de transição na coordenada de reação (geralmente s tem valor positivo no sentido dos produtos e negativo no sentido dos reagentes, sendo 0 no ponto de sela). Ou, ainda, a partir da equação 2.73 :

$$k^{\text{TVC}}(T, s) = \frac{k_B T}{hc^0} \min(e^{-\Delta^\ddagger G^{\text{TVC},0}(T, s)/RT}) \quad (2.85)$$

onde a constante é obtida quando o valor da variação da Energia de Gibbs, $\Delta^\ddagger G^{\text{TVC},0}(T, s)$, é máxima.

A teoria variacional pode ser empregada para determinar a constante de estados de transição rígidos ou livres, mas é bastante útil na determinação da posição deste último tipo

nas vias de reação em que não há um máximo de energia cuja estrutura poderia ser identificada como estado de transição. Neste tipo de reação, o valor máximo de ΔG indica a localização do estado de transição. Entretanto, ao utilizarmos os resultados de energia de Gibbs estamos considerando que a molécula possui apenas frequências harmônicas, sendo que um modelo mais realista leva em conta que essas frequências devem se transformar em rotações livres durante a quebra da ligação. Para contornar este problema podemos utilizar o modelo proposto por Forst (1). Neste modelo, também, procura-se encontrar o valor mínimo da constante de velocidade em função da coordenada de reação, como a constante de velocidade é proporcional ao número de estados vibracionais-rotacionais da molécula, o estado de transição pode ser encontrado através da obtenção do mínimo de estados vibracionais-rotacionais em função da coordenada de reação. O número de estados é obtido através da função de partição da molécula via transformada inversa de Laplace.

$$I(k_I) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{q(s)\exp(sE)ds}{s^{k_I}} \quad e \quad s = \frac{1}{k_B T} \quad (2.86)$$

onde $k_I = 1$ implica na obtenção do número de estados ($I=W_{ET}$) e $k_I=0$ implica na obtenção da densidade de estados ($I=p$). A função de partição é obtida pela interpolação das funções de partição do reagente e produto:

$$\ln q(r) = (\ln q_{m,tot})S(r) + (\ln q_{p,tot})[1 - S(r)] \quad (2.87)$$

onde $q_{m,tot}$ é a função de partição dos reagentes e $q_{p,tot}$ é a função de partição dos produtos.

$S(r)$ é uma função que varia de 1 a 0 de acordo com a coordenada de reação.

É conveniente trabalhar com o integrando da equação 2.86 na forma logarítmica:

$$\phi(z) = \ln q(z) - k \ln(\ln z^{-1}) - E \ln z \quad e \quad z = e^{-s} \quad (2.88)$$

Assim o número de estados vibracionais rotacionais é dado por:

$$I(k) = \frac{q(\theta)}{[\ln \theta^{-1}]^k \theta^E [2\pi \theta^2 \phi''(\theta)]^{1/2}} \quad (2.89)$$

onde θ é uma função de z , e seu valor é obtido onde ocorre um ponto de sela, e ϕ'' é a segunda derivada da equação 2.88.

Além disso, a molécula é considerada como pseudodiatômica e a superfície de energia é obtida para vários valores de momento angular J , sendo o valor do número de estados calculado para cada superfície e o menor valor obtido para cada J utilizado no cálculo da constante $k_J(E^*)$. Obtem-se, assim, um conjunto de valores de constantes que são posteriormente utilizados no cálculo do valor médio de $k(E^*)$ através de:

$$\langle k(E^*) \rangle = \sum_J P(J) k_J(E^*) \quad (2.90)$$

onde $P(J) = (2J+1) \exp(-E_{\text{rot}}/kT) / q_r$ com $E_{\text{rot}} = J(J+1)B$, sendo B a constante rotacional. O valor médio de k_{uni} é dado por:

$$\langle k_{\text{uni}} \rangle = \sum_J P(J) k_{\text{uni}}(J) \quad (2.91)$$

r_{min} é o valor de comprimento de ligação da molécula pseudodiatômica que está sendo rompida onde o número de estados é mínimo. Forst (1) observou que a dependência de r_{min} com a energia é pequena e que poderia ser negligenciada, o que leva a seguinte equação para o cálculo de k_{∞} :

$$k_{\infty}(J) = \frac{k_B T}{h} \frac{\exp\left[\frac{-E_J(r_{\text{min}})}{k_B T}\right] q_{\text{tot}}^*(r_{\text{min}})}{q_m} \quad (2.92)$$

onde $E_J(r_{\text{min}})$ é a energia absorvida pela molécula para atingir o comprimento r_{min} onde o número de estados é mínimo, $q_{\text{tot}}^*(r_{\text{min}})$ é o valor de $q(r)$ da equação 2.87 em r_{min} e q_m é a função de partição vibracional para a molécula reagente. Obtendo o valor de $k_{\infty}(J)$ para vários valores de J temos:

$$\langle r_{\text{min}} \rangle = \frac{[\sum_J r_{\text{min}}(J) k_{\infty}(J) P(J)]}{\langle k_{\infty} \rangle} \quad (2.93)$$

$$\langle k_{\infty} \rangle = \sum_J P(J) k_{\infty}(J)$$

Os modos vibracionais e as rotações do reagente e produtos estão relacionados de acordo com a equação 2.94:

$$\sum_i l + r_a = \sum_j l + r_a + r_t \quad (2.94)$$

onde i é o índice para o número de modos vibracionais no reagente e j é o índice para o produto, l é o número de modos vibracionais, r_a é o número de rotações no reagente que se transforma em rotações nos produtos e r_t é o número de modos vibracionais do reagente que se transformam em rotações nos produtos. Estes modos vibracionais e rotacionais são considerados ativos neste modelo.

A função de partição relativa às r_a rotações ativas no reagente é chamada de q_{rm} e se transforma em q_{rp} nos produtos. A função de partição relativa às rotações dos produtos que derivam dos modos vibracionais do reagente é chamada de q_{rt} . As funções de partição rotacional foram calculadas considerando-se que a função de partição total da molécula como um todo é dada pela multiplicação das funções de partição para cada momento de inércia, ou seja, as rotações são independentes. O programa SuperRRKM utiliza os valores dessas funções de partição divididas por $(k_B T)^{r/2}$ onde r é a degenerescência do rotor representado pela função de partição.

O cálculo das constantes $k(E^*)$ é feito a partir de uma energia mínima, E_{min} , até uma energia máxima, E_{max} , tendo E_{min} um valor próximo da entalpia de dissociação (a 0K $E_{min} = D_0$) e E_{max} um valor arbitrário.

Dentre os parâmetros necessários para os cálculos, as frequências vibracionais são calculadas por métodos de estrutura eletrônica e utilizadas nos cálculos, e na obtenção das energias dos ponto zero, EPZ, o valor da energia de dissociação eletrônica, D_e , é obtido a partir das energias calculadas sem a contribuição das energias dos ponto zero ($D_e = D_0 + EPZ_{reagentes} - EPZ_{produtos}$), o valor do comprimento de ligação no equilíbrio, r_e , é obtida através de cálculos de estrutura eletrônica do reagente.

Os valores de J para os cálculos vão de 1 até um valor J_{max} , que é um valor para o qual $P(J)$ seja próximo de zero.

A energia da molécula, E^+ , com comprimento de ligação r , considerando a molécula reagente como tendo energia 0 na curva de energia potencial, é:

$$E^+ = E^* - E_J(r) \quad (2.95)$$

onde:

$$E_J(r) = V_{ef}(r) - E_{rot} + EPZ^* - EPZ_r \quad (2.96)$$

$$V_{ef}(r) = V(r) + E_{rot}(r_e/r)^2 \quad (2.97)$$

$$EPZ^* = EPZ_r S(r) + EPZ_p [1 - S(r)] \quad (2.98)$$

onde EPZ_r é a energia do ponto zero do reagente e EPZ_p é a energia do ponto zero dos produtos. $V(r)$ é obtido através da função de Morse:

$$V(r) = D_e [1 - \exp(-\beta(r - r_e))]^2 \quad (2.99)$$

Sendo β determinado de acordo com a equação 2.100, ou de maneira a reproduzir a curva da Figura 2.2.

$$\beta = 2\pi\nu(\mu/(2D_e)) \quad (2.100)$$

onde ν é a frequência vibracional da coordenada de reação e μ é a massa reduzida. A função $S(r)$ pode ser de dois tipos, uma função hiperbólica, equação 2.101, e outra gaussiana, equação 2.102:

$$S(r) = 1 - a \tanh(r - r_e)^b \quad (2.101)$$

$$S(r) = \exp[-c(r - r_e)^2] \quad (2.102)$$

Ao estudar várias reações de recombinação de radicais, Forst determinou uma expressão 2.103 para o parâmetro c da função $S(r)$ gaussiana (equação 2.102):

$$\ln \frac{cr_e^2}{D_e} = (-0,6713 \pm 0,069) + (0,2920 \pm 0,013)\beta r_e \mu^{1/2} \quad (2.103)$$

onde D_e é dado em Hartrees, c em \AA^{-2} , r_e em \AA , β em \AA^{-1} e μ em g/mol.

Os valores de constante de velocidade, obtidos através do método de Forst, apresentados nesta tese foram obtidos com o programa SuperRRKM(55).

2.2.4 Reações bimoleculares

Uma reação bimolecular (84) pode ocorrer com uma barreira de energia, como a apresentada na Figura 2.1. Para reações desse tipo a constante de velocidade tem uma dependência da temperatura, mas não depende da pressão. Uma reação bimolecular pode ocorrer, também, com a formação de um ou mais poços de energia, devido à formação de intermediários, como na Figura 2.4.

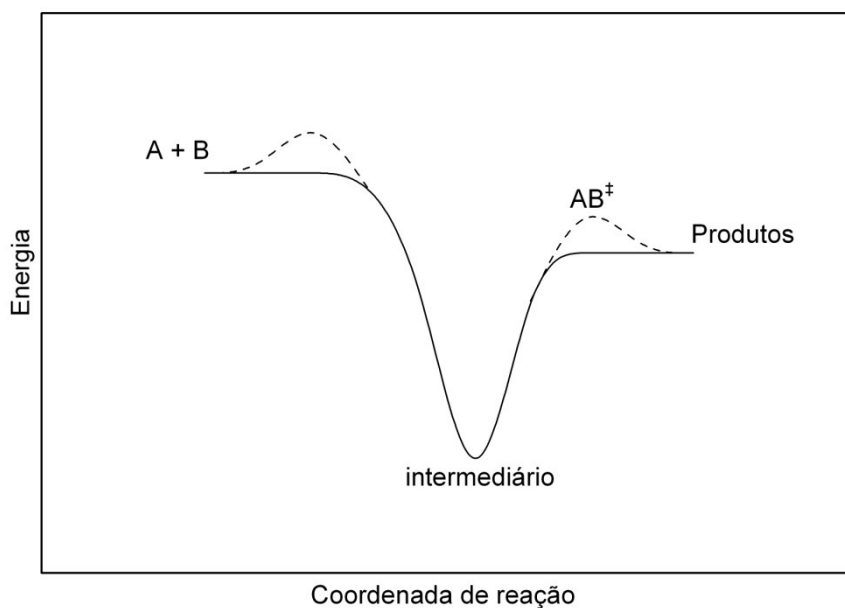


Figura 2.4. Reação bimolecular com formação de um poço de energia devido a formação de intermediário antes do estado de transição. A linha pontilhada indica que pode ocorrer uma barreira de energia ou não.

Em reações com uma barreira de energia pequena (menor que 10 kcal mol^{-1}) e com formação de um intermediário, este ocorre a partir dos reagentes sem uma barreira de energia e, neste caso, o intermediário é formado em um estado excitado vibracionalmente. Dependendo das condições experimentais, dois mecanismos de reação são possíveis (85):

A pressões altas, como resultado da colisão com outras moléculas, o intermediário perde seu excesso de energia e atinge um equilíbrio térmico, neste caso, o mecanismo da reação envolve duas etapas consecutivas, a formação do intermediário em equilíbrio térmico e

a reação do intermediário para formar o produto, sendo as duas etapas independentes. Como consequência, os valores das constantes de velocidade apresentam dependência da temperatura e da pressão. Já a pressões baixas, os intermediários não são perturbados pelas colisões com outras moléculas e o processo de relaxação da energia não ocorre, a reação procede a partir dos reagentes em direção aos produtos em uma única etapa. Neste caso os valores das constantes de velocidade dependem da temperatura, mas não da pressão.

Entretanto, o caminho da reação pode ser importante para o cálculo de aproximações que levam em consideração o efeito de tunelamento quântico (ver capítulo 2.2.5). Dois modelos podem ser construídos a partir dos mecanismos descritos anteriormente:

Modelo 1: a reação ocorre em duas etapas e a constante de velocidade é calculada considerando-se que ocorre um pré equilíbrio entre os reagentes e o intermediário anterior ao estado de transição e, em seguida, ocorre a reação a partir do intermediário passando pelo estado de transição. A constante de velocidade, neste caso, é calculada de acordo com a equação:

$$k = K_{eq}k_2 \quad (2.104)$$

onde K_{eq} é a constante de equilíbrio calculada de acordo com a equação 2.105 e k_2 é calculada de acordo com a equação 2.106:

$$K_{eq} = \frac{q_{inter.}}{q_A q_B} \exp\left(\frac{-(E_{A+B} - E_{inter.})}{RT}\right) \quad (2.105)$$

$$k_2 = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{q_{ET}}{q_{inter.}} \exp\left(\frac{-(E_{inter.} - E_{ET})}{RT}\right) \quad (2.106)$$

sendo $q_{inter.}$ a função de partição total do intermediário, q_A e q_B as funções de partição totais dos reagentes A e B, q_{ET} a função de partição total do estado de transição (excluindo a vibração correspondente a coordenada de reação), E_{A+B} a energia dos reagentes, $E_{inter.}$ a energia do intermediário e E_{ET} a energia do estado de transição e $\kappa(T)$ é o fator de tunelamento, ou coeficiente de transmissão.

Modelo 2: a reação ocorre em uma única etapa, a partir dos reagentes passando pelo estado de transição sem que o intermediário seja estabilizado. A constante de velocidade é descrita como na equação 2.71, podendo ser multiplicada pelo fator de tunelamento κ .

Caso o coeficiente de transmissão seja igual a 1 (reação sem efeito de tunelamento quântico), a equação 2.104 se transforma na equação 2.71.

2.2.5 Efeito de tunelamento

Teorias clássicas como a teoria do estado de transição e a teoria variacional do estado de transição descrevem de maneira qualitativa e quantitativa as constantes de velocidade de reações químicas. Entretanto, o comportamento de algumas reações desvia daquele esperado por essas teorias devido a efeitos quânticos, como tunelamento. Nesse efeito, os átomos que estão se movimentando na coordenada de reação podem tunelar pela barreira de energia. O efeito depende muito mais da distância que o átomo se move para atravessar a barreira de energia do que da altura desta, além disso, o efeito de tunelamento é maior quando o átomo envolvido na reação tem massa pequena, como no átomo de hidrogênio. Mesmo assim, o efeito de tunelamento já foi observado em reações envolvendo átomos de carbono (86).

O coeficiente de transmissão, κ , pode ser obtido como uma aproximação interpolada de ordem zero (utilizando apenas resultados de cálculos *ab initio* para reagentes, produtos e estado de transição) para um modelo vibracionalmente adiabático no estado fundamental de curvatura zero (o tunelamento ocorre ao longo do caminho de mínima energia). Para avaliar o coeficiente de transmissão é necessária a curva de energia vibracionalmente adiabática do estado fundamental, $V_a^G(s)$, em função da coordenada de reação s , cuja origem $s=0$ é o ponto de sela e com valores positivos de s em direção aos produtos. Uma maneira de obter $V_a^G(s)$ é

descrever a superfície de energia potencial por uma função de Eckart e, por isso, esse modelo para tunelamento será chamado doravante de aproximação de Eckart.

Inicialmente a energia potencial clássica, $V(s)$ ao longo do caminho de mínima energia é obtida a partir das seguintes equações (87):

$$V(s) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} \quad (2.107)$$

Onde

$$Y = e^{\alpha(s-s_0)} \quad (2.108)$$

$$A = \Delta E = V(s = +\infty) \quad (2.109)$$

$$B = (2V^\ddagger - A) + 2\sqrt{V^\ddagger(V^\ddagger - A)} \quad (2.110)$$

$$S_0 = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{A+B}{B-A} \right) \quad (2.111)$$

$$\alpha^2 = -\frac{\mu(\omega^\ddagger)^2 B}{2V^\ddagger(V^\ddagger - A)} \quad (2.112)$$

onde ΔE é a diferença de energia dos produtos em relação aos reagentes, V^\ddagger é a altura da barreira clássica, ω^\ddagger é a frequência imaginária e μ é a massa reduzida. Por convenção a energia é considerada zero nos reagentes. A curva de energia vibracionalmente adiabática do estado fundamental, $V_a^G(s)$ é, então, aproximada por uma função de Eckart com o mesmo parâmetro α e máximo de energia em $s=0$, sendo os demais parâmetros determinados requerendo que a função passe pelas energias corrigidas pela energia do ponto zero de reagentes, estado de transição e produtos, o que leva às equações (87):

$$V_a^G(s) = \frac{ay}{1+y} + \frac{by}{(1+y)^2} + c \quad (2.113)$$

onde

$$y = e^{\alpha(s-s_0)} \quad (2.114)$$

$$a = \Delta H_0^0 = V_a^G(s = +\infty) - V_a^G(s = -\infty) \quad (2.115)$$

$$b = (2\Delta V_a^{\ddagger G} - a) + 2\sqrt{\Delta V_a^{\ddagger G}(\Delta V_a^{\ddagger G} - a)} \quad (2.116)$$

$$s_0 = -\frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{a+b}{b-a}\right) \quad (2.117)$$

$$c = EPZ(s = -\infty) \quad (2.118)$$

onde ΔV_a^G é a barreira de energia no ponto de sela corrigida pela energia dos ponto zero, relativa aos reagentes, e c é a soma das energias do ponto zero dos reagentes.

O probabilidade de transmissão, $\Gamma(E)$, é obtida resolvendo a equação de Schroedinger para a função de Eckart (88;89):

$$\Gamma(E) = 1 - \frac{\cosh[2\pi(\beta - \gamma)] + \cosh[2\pi\delta]}{\cosh[2\pi(\beta + \gamma)] + \cosh[2\pi\delta]} \quad (2.119)$$

onde

$$\beta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E}{C}} \quad (2.120)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E-a}{C}} \quad (2.121)$$

$$\delta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{b-C}{C}} \quad (2.122)$$

$$C = \frac{(\hbar\omega^\ddagger)^2 B}{16V^\ddagger(V^\ddagger - A)} \quad (2.123)$$

O coeficiente de transmissão é obtido como a razão entre as constantes de velocidade quântica e clássica, calculadas integrando as probabilidades de transmissão em todas as energias:

$$\kappa(T) = \frac{e^{V_a^G(s=+\infty)}}{k_B T} \int_0^\infty e^{-E/(k_B T)} \Gamma(E) dE \quad (2.124)$$

Os valores de constante de velocidade, corrigidos com a inclusão de efeito de tunelamento, apresentados nesta tese foram obtidos com o programa TAMkin (56).

2.2.6 Relação estrutura-reatividade

O Método de relação estrutura-reatividade, *Structure-Reactivity Relationship* ou *Structure-Activity Relationship*, SAR, desenvolvido por Atkinson e outros (68;90;91) permite a obtenção dos valores de constante de velocidade para a reação de uma série de compostos orgânicos em fase gasosa.

Neste método, o cálculo das constantes de velocidade para a reação de abstração de um átomo de hidrogênio de ligações C-H, por substâncias como o radical OH ou Cl, por exemplo, é baseado na estimativa de constantes de velocidades para a abstração de H dos grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ e $=\text{CH}-$. A constante de velocidade para a abstração de hidrogênio destes grupos depende dos substituintes ligados a eles, assim:

$$k(\text{CH}_3 - \text{X}) = k_{\text{prim}}F(\text{X}) \quad (2.125)$$

$$k(\text{X} - \text{CH}_2 - \text{Y}) = k_{\text{sec}}F(\text{X})F(\text{Y}) \quad (2.126)$$

$$k\left(\text{X}-\text{CH}\begin{matrix} \nearrow \text{Y} \\ \searrow \text{Z} \end{matrix}\right) = k_{\text{terc}}F(\text{X})F(\text{Y})F(\text{Z}) \quad (2.127)$$

onde k_{prim} , k_{sec} e k_{terc} são constantes de velocidade para a abstração de hidrogênio dos grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ e $=\text{CH}-$ respectivamente, para um substituinte padrão, e $F(\text{X})$, $F(\text{Y})$ e $F(\text{Z})$ são fatores para os grupos substituintes X, Y e Z, respectivamente. O grupo substituinte padrão escolhido foi o CH_3 , com $F(\text{CH}_3)=1$. Portanto, as constantes k_{prim} , k_{sec} e k_{terc} foram obtidas a partir dos valores estabelecidos na literatura para as reações de abstração de H de alcanos e seus valores são diferentes de acordo com os reagentes que participam das reações (OH ou Cl, por exemplo). Assim, para o n-butano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:

$$k_{\text{total}} = k_{\text{prim}}F(-\text{CH}_2 -) + k_{\text{sec}}F(-\text{CH}_3)F(-\text{CH}_2 -) \quad (2.107) \\ + k_{\text{sec}}F(-\text{CH}_3)F(-\text{CH}_2 -) + k_{\text{prim}}F(-\text{CH}_2 -)$$

Além dos fatores para os substituintes existem fatores para tensão em anéis, reações de adição a ligações duplas, etc. Valores de constantes e fatores para os substituintes são

encontrados na literatura (68;90;91). Esses fatores permitem identificar se um grupo tem efeito ativador ou desativador numa reação, em relação à reatividade de alcanos. Por exemplo, o grupo $-C(O)OR$ tem fator $F(-C(O)OR) = 0,74$ para reações com o radical OH , indicando que a abstração de hidrogênio do carbono ligado a este grupo é menos favorecida que a abstração nos alcanos, já o grupo $RC(O)O-$ tem fator $F(RC(O)O-)=1,6$ indicando que a abstração de hidrogênio do carbono ligado a este grupo é mais favorecida que a abstração nos alcanos.

3 Dissociação multifotônica dos acetatos

3.1 Metodologia

Algumas das vias de reação multifotônica para o acetato de metila e acetato de etila apresentadas no capítulo 1 podem ser desmembradas em mais de uma via para uma melhor compreensão das reações. Assim, as vias estudadas são apresentadas na Tabela 3.1 e 3.2 para as reações do acetato de metila e acetato de etila, respectivamente.

Tabela 3.1 - Vias de reação do acetato de metila

via	reação ^a
1	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_3$ 1a 3 4
2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}$ 1a 6 7
3	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$ 1a 9 10
4	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{CO}$ 1a 12 13
5	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_2$ 1a 15a 16
6aI	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3$ 1a 18 19
6aII	$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{CH}_3$ 18 19 3 19
6bI	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ 1a 22b 19
6bII	$\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{CH}_3$ 22b 19 3 19
7	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$ 1a 25 26

a: números abaixo das substâncias se referem as estruturas apresentadas na Figura 3.3

Tabela 3.2 - Vias de reação do acetato de etila^a

via	reação
8a	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 27a 27b 29 15a
8b	$\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CH}_2$ 29 15a 13 31 29
8c	$\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 29 15a 29 15b 29 34 3
9	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ 27 10
10	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 27 13 37
11aI	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 27 19 39
11aII	$\text{CH}_3 + \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_3$ 19 39 19 3 41
11bI	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_3$ 27 18 41
11bII	$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_3$ 18 41 19 3 41
12	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{CCOOCH}_2 + \text{CH}_3$ 27 44 19
13	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 27 25 46

a: números abaixo das substâncias se referem as estruturas apresentadas na Figura 3.3

As vias de reação multifotônica podem ser divididas em dois grupos:

O primeiro, onde as reações ocorrem com um estado de transição definido, do tipo rígido (Figura 2.1), representado por um máximo de energia eletrônica na coordenada de reação e identificado como um ponto de sela, onde o modo vibracional correspondente a coordenada de reação tem valor negativo. Fazem parte deste grupo as vias 1, 2, 3, 4, 5, 6aII, 6bII, 8a, 8b, 8c, 9, 10, 11aII e 11bII.

O segundo grupo, é aquele onde não há um máximo de energia entre reagentes e produtos (estado de transição livre, Figura 2.2), onde ocorre uma dissociação, e o máximo de

energia é dado pelos produtos da reação. Fazem parte deste grupo as vias 6aI, 6bI, 7, 11aI, 11bI, 12 e 13.

As vias de reação do primeiro grupo foram analisadas, utilizando a teoria do funcional de densidade, através do funcional e bases B3LYP/6-311++G(3df,p), e o método *ab initio* e bases MP2/6-311++G(3df,p) para a obtenção das geometrias de equilíbrio de reagentes, produtos e estados de transição. Os cálculos de energia *single-point* foram realizados com método e bases CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para as vias 1 a 7 e CCSD(T)/cc-pVTZ para as vias 08 a 13 de reação, sendo que, para os cálculos de barreiras de reação esses valores foram corrigidos com a energia do ponto zero, EPZ, obtidas com B3LYP/6-311++G(3df,p) e MP2/6-311++G(3df,p). Em todos os casos os critérios de convergência tiveram seus limites diminuídos, devido ao fato dos compostos apresentarem frequências de valores baixos e assim garantir que os critérios de convergência dos cálculos das frequências também fossem atingidos. Todos os estados de transição foram confirmados através de cálculos de coordenada intrínseca de reação (*Intrinsic Reaction Coordinate*, IRC), utilizando método e bases B3LYP/6-31G(d).

A partir das estruturas, energias e modos vibracionais, determinados através dos cálculos de estrutura eletrônica, foram calculadas as constantes de velocidade microcanônica $k(E^*)$ para todas as vias do primeiro grupo e a constante de velocidade unimolecular a pressão infinita, k_∞ , de acordo com a teoria RRKM para as vias 4 e 8a.

Para o estudo das vias de dissociação do segundo grupo foram calculadas as energias de acordo com o comprimento da ligação química que estava sendo rompida (coordenada de reação) das vias 6bI, 07, 11aI, 12 e 13, utilizando o método e bases CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) para a obtenção de geometrias e CASSCF(2,2)MP2/6-311++G(3df,p) para a obtenção das energias. O espaço ativo foi composto pelo orbital ligante e respectivo orbital antiligante, da ligação que está sendo rompida, obtidos através de um cálculo de orbitais

naturais ligantes (*Natural Bond Orbitals*, NBO) com método e bases HF/STO-3G. Como não há um máximo de energia cuja estrutura poderia ser identificada como estado de transição, este pode ser determinado encontrando o valor máximo de ΔG em função da coordenada de reação (equação 2.73). Os dados da molécula na geometria do estado de transição são, então, utilizados no cálculo de $k(E^*)$. Entretanto, neste modelo, a molécula possui apenas frequências harmônicas, sendo que um modelo mais realístico leva em conta que essas frequências devem se transformar em rotações livres durante a quebra da ligação. Por isso foi aplicado às vias 06bI e 07 o modelo proposto por Forst (1) para a obtenção das constantes microcanônicas, $k(E^*)$, com o objetivo de comparar com os valores de constantes obtidos com o estado de transição determinado através de ΔG .

3.2 *Resultados e discussão*

Os valores obtidos para as barreiras de energia e entalpias das reações a 0K foram comparadas com os valores obtidos na dissociação multifotônica infravermelha, IRMPD, do acetato de metila e etila, realizado por Hints *et al.* (14) e com valores estimados segundo Benson (32) que são apresentados na Tabela 3.3. Estes valores tem como referência as energias do acetato de metila ou etila, sendo consideradas iguais a 0 kcal mol⁻¹. Já as Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam os valores de barreira para as reações considerando o reagente com energia igual a zero do seguinte modo: para a via 6aII a energia igual a zero é a dos produtos da via 6aI, para a via 6bII a energia igual a zero é a dos produtos da via 6bI, para a via 8a a energia igual a zero é a do confômero 2 (estrutura 27b na Figura 3.3) do acetato de etila, para a via 8b a energia igual a zero é a dos produtos da via 8a, para a via 8c a energia igual a zero é a dos produtos da via 8a, sendo que o ácido acético esta na conformação da estrutura 15b apresentada na Figura 3.3, para a via 11aII a energia igual a zero é a dos produtos da via 11aI

e para a via 11bII a energia igual a zero é a dos produtos da via 11bI. Para as demais vias o valor de energia igual a zero é a energia dos acetatos (nas formas 1 e 27a de acordo com a Figura 3.3). Nas Tabelas 3.4 e 3.5 são apresentados, também, alguns parâmetros para os cálculos das constantes de velocidade. No Apêndice A são apresentados os valores de energia, EPZ, S^2 e Teste T1 obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica.

As barreiras de energia obtidas pelo método CCSD(T), obtidas a partir das geometrias otimizadas com B3LYP/6-311++G(3df,p), são representadas nas Figuras 3.1 e 3.2 para o acetato de metila e acetato de etila respectivamente. Esses valores de barreira além das frequências vibracionais e outros parâmetros das moléculas foram utilizadas na análise RRKM e determinação da constante de velocidade microcanônica, $k(E^*)$, para as vias de reação em que foram determinados o estados de transição. Esses valores de constante em função da energia são apresentados nas figuras 3.4 a 3.7.

Parâmetros como barreiras de energia, obtidas com CCSD(T), frequências vibracionais e geometrias, obtidas com B3LYP/6-311++G(3df,p) e MP2/6-311++G(3df,p), foram utilizados para os cálculos das constantes de velocidade. Como esses parâmetros variam muito pouco em relação ao método de cálculo utilizado na otimização, é esperado que os valores das constantes sejam praticamente os mesmos independente do método utilizado na otimização das geometrias. Isso é confirmado nas figuras 3.10 a 3.23 que apresentam uma comparação entre as constantes $k(E^*)$ obtidas com os dois métodos de cálculos para cada via de reação. Apenas para as vias 6aII, 6bII e 11bII os valores de $k(E^*)$ obtidos a partir de moléculas otimizadas com B3LYP/6-311++G(3df,p) são menores que aquelas obtidas a partir de moléculas otimizadas com MP2/6-311++G(3df,p), mas a diferença é pequena.

Os valores das constantes microcanônicas são apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5 para as vias primárias de reação do acetato de metila e etila respectivamente, enquanto nas Figuras 3.6 e 3.7 constam as constantes microcanônicas para as vias secundárias dos acetatos de

metila e etila respectivamente. Nas Figuras 3.8 e 3.9, um gráfico de log de k_{uni} a pressão infinita (k_{∞}) em função do inverso da temperatura, permite determinar os parâmetros de Arrhenius para a via 4 e 8a apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.3 - Valores de barreiras de energia para as vias de reação, entalpias de reação e valores experimentais (14) e estimados (32) (valores em kcal mol⁻¹).

via	barreira segundo a dissociação multifotônica	barreira segundo Benson	valores calculados de barreira CCSD(T)//B3LYP ^a	valores calculados de barreira CCSD(T)//MP2 ^b	ΔH_r segundo Benson	ΔH_r calculado a 0K CCSD(T)//B3LYP ^a	ΔH_r calculado a 0K CCSD(T)//MP2 ^b
1			96,3	96,4	-16	-15,8	-15,9
2			105,1	105,9	28	26,0	25,8
3			77,1	77,1	32	31,3	31,0
4	68		74,4	74,0	38	38,0	37,6
5			90,9	91,6	80	85,5	85,5
6aI					83	85,6	87,6
6aII			89,2	91,6	73	70,6	70,4
6bI					83	92,1	92,1
6bII			106,7	107,3	73	70,6	70,4
7					83	97,6	98,2
8a	49	48	50,1	50,0	12	15,4	15,0
8b			90,6	89,7		49,0	48,2
8c			86,0	85,6		4,1	3,7
9			73,9	73,9	24	25,9	25,7
10			72,5	72,2	35	38,2	37,9
11aI						91,1	91,1
11aII			106,2	106,8	70	71,0	71,0
11bI					80	87,6	89,8
11bII			90,8	93,6	70	71,0	71,0
12					85	87,3	87,4
13					94	97,6	98,4

a: valores de energia obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para as vias 1 a 7 e CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para as demais vias, corrigidos com EPZ obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p). Energia igual a zero no acetato; b: valores de energia obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p) para as vias 1 a 7 e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p) para as demais vias, corrigidos com EPZ obtido com MP2/6-311++G(3df,p). Energia igual a zero no acetato.

Tabela 3.4 - Dados para as constantes de velocidade a 298K obtidos com CCSD(T)//B3LYP:

via	L	q_1^+	q_1	E_0^a /kcal mol ⁻¹
1	2	77643,9	75905,1	96,3
2	2	91220,3	75905,1	105,1
3	2	81003,1	75905,1	77,1
4	2	91948,4	75905,1	74,4
5	2	99072,9	75905,1	90,9
6aII	1	33715,7	32639,9	3,5
6bII	1	37836,6	24445,2	14,5
8a	2	153166	157515	49,9
8b	2	43332,5	36175,1	75,2
8c	2	41467,9	36592,9	65,4
9	2	158586	157515	73,9
10	2	171583	157515	72,5
11aII	1	84751,4	70906,2	15,1
11bII	1	33715,7	32639,9	3,2

a: energia obtida com com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para as vias 1 a 7 e CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para as demais vias, corrigida com EPZ obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p).

Tabela 3.5 - Dados para as constantes de velocidade a 298K obtidos com CCSD(T)//MP2:

via	L	q_1^+	q_1	E_0^a /kcal mol ⁻¹
1	2	74605,7	75153,6	96,4
2	2	84947,1	75153,6	105,9
3	2	79329,0	75153,6	77,1
4	2	87707,5	75153,6	74,0
5	2	89459,0	75153,6	91,6
6aII	1	33916,0	32456,6	4,0
6bII	1	36927,8	29688,1	15,2
8a	2	148837	144099	49,8
8b	2	42299,7	36102,2	74,7
8c	2	41080,7	36513,2	65,4
9	2	155144	155616	73,9
10	2	167151	155616	72,2
11aII	1	82470,4	70105,0	15,7
11bII	1	33916,0	32456,6	3,8

a: energia obtida com com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p) para as vias 1 a 7 e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p) para as demais vias, corrigida com EPZ obtido com MP2/6-311++G(3df,p).

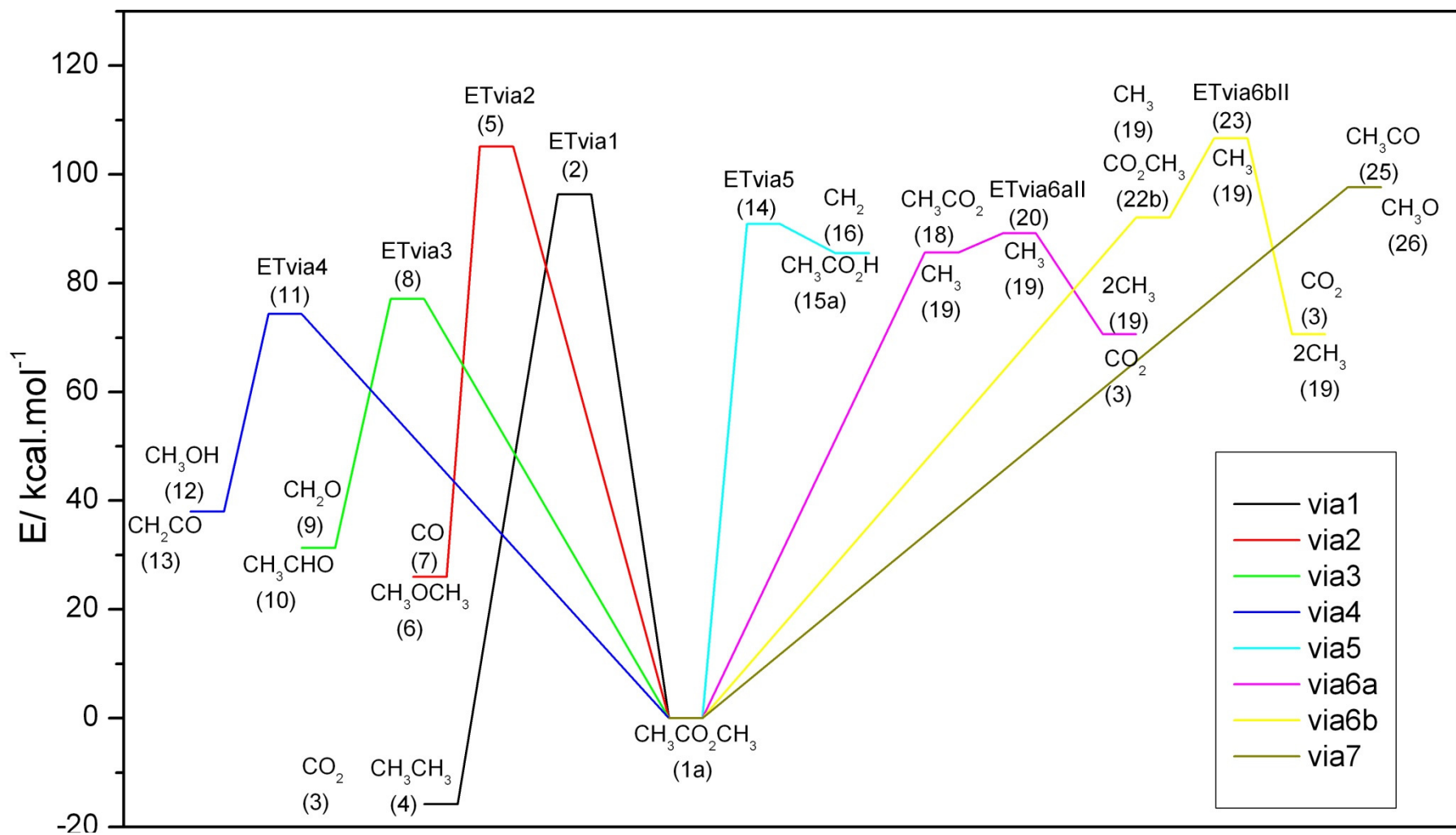


Figura 3.1. Barreiras de energias para as vias de reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e corrigidas com EPZ obtida com B3LYP/6-311++G(3df,p)

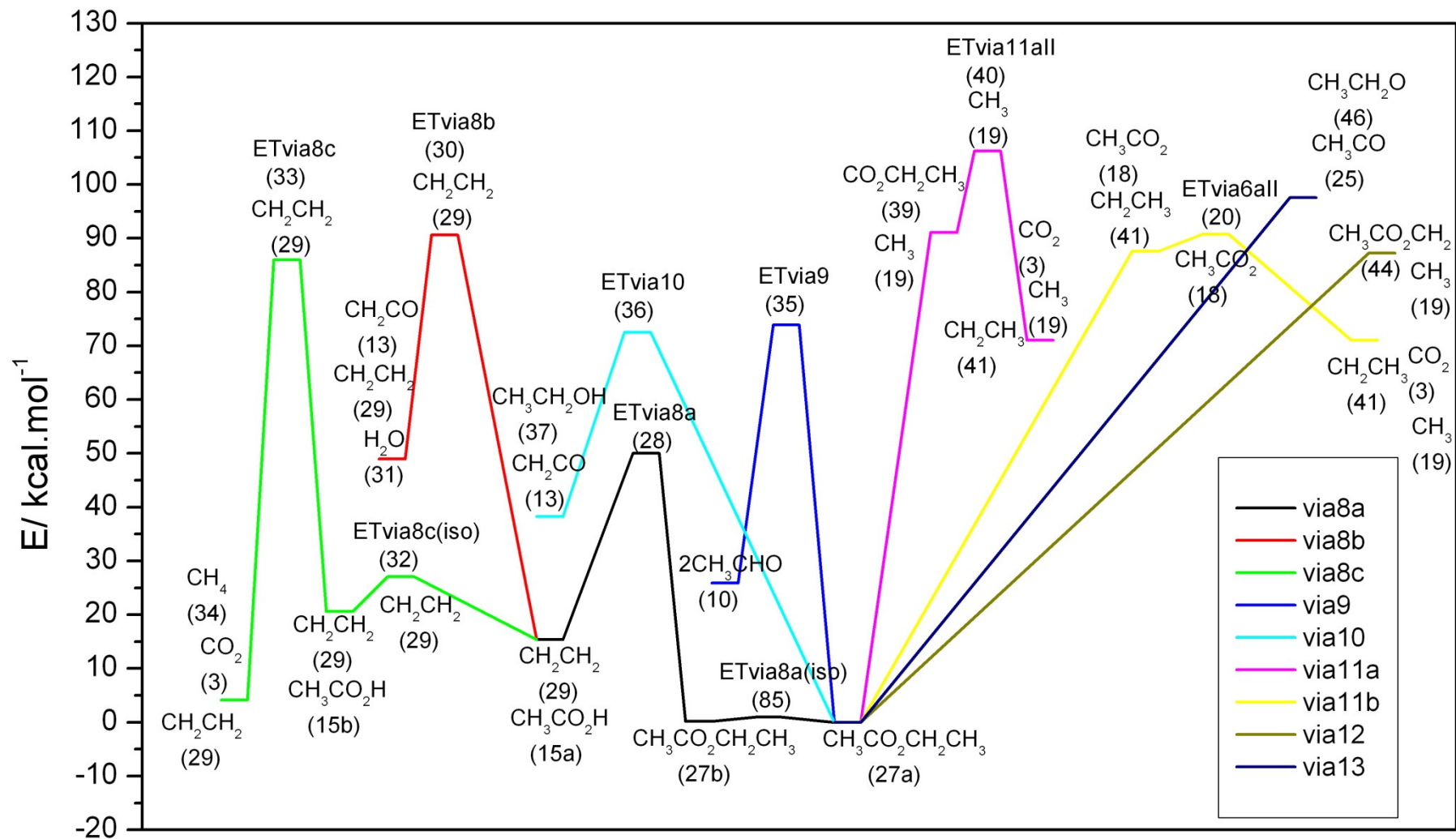


Figura 3.2. Barreiras de energias para as vias de reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e corrigidas com EPZ obtida com B3LYP/6-311++G(3df,p)

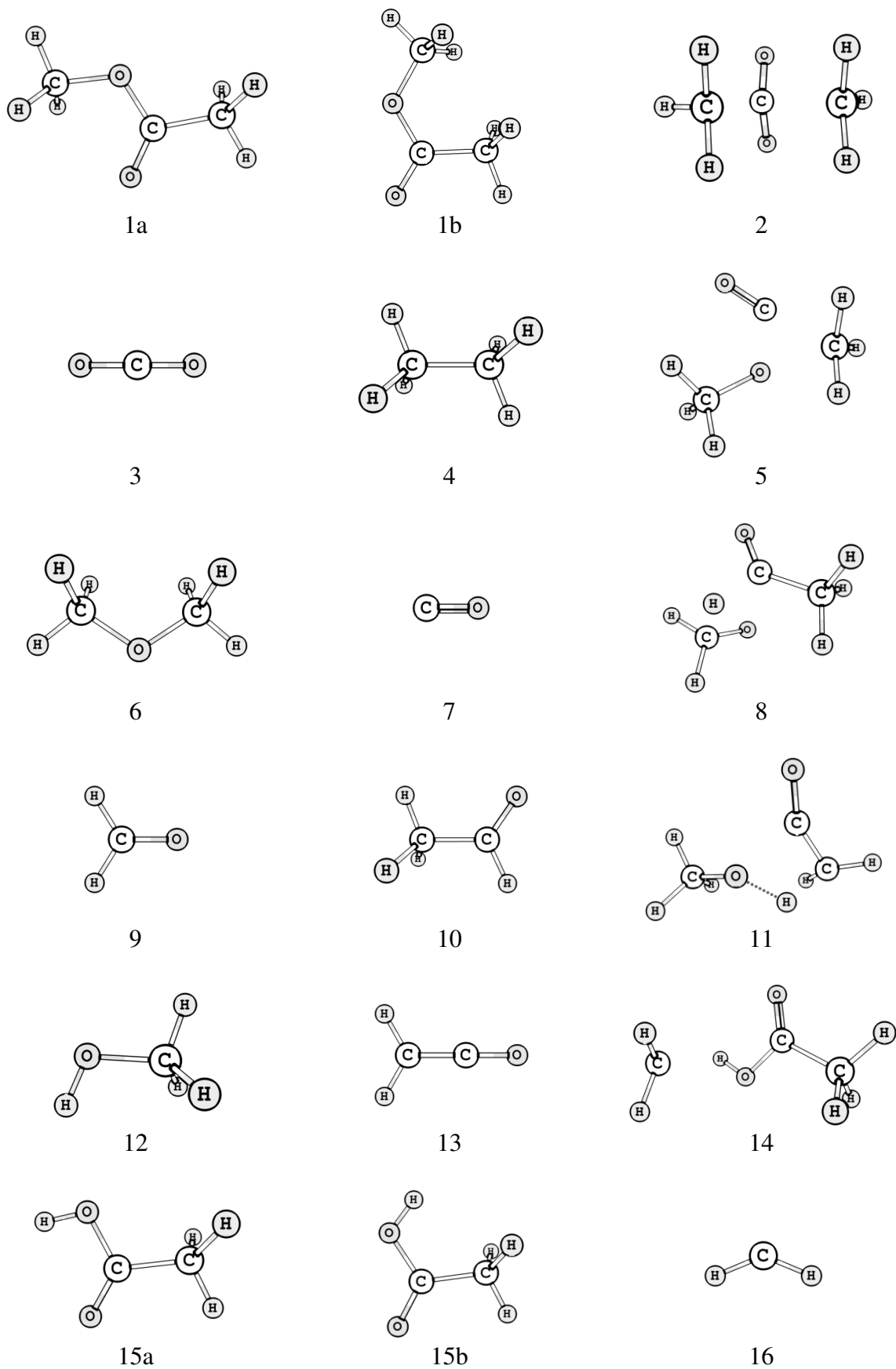


Figura 3.3. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição (continua)

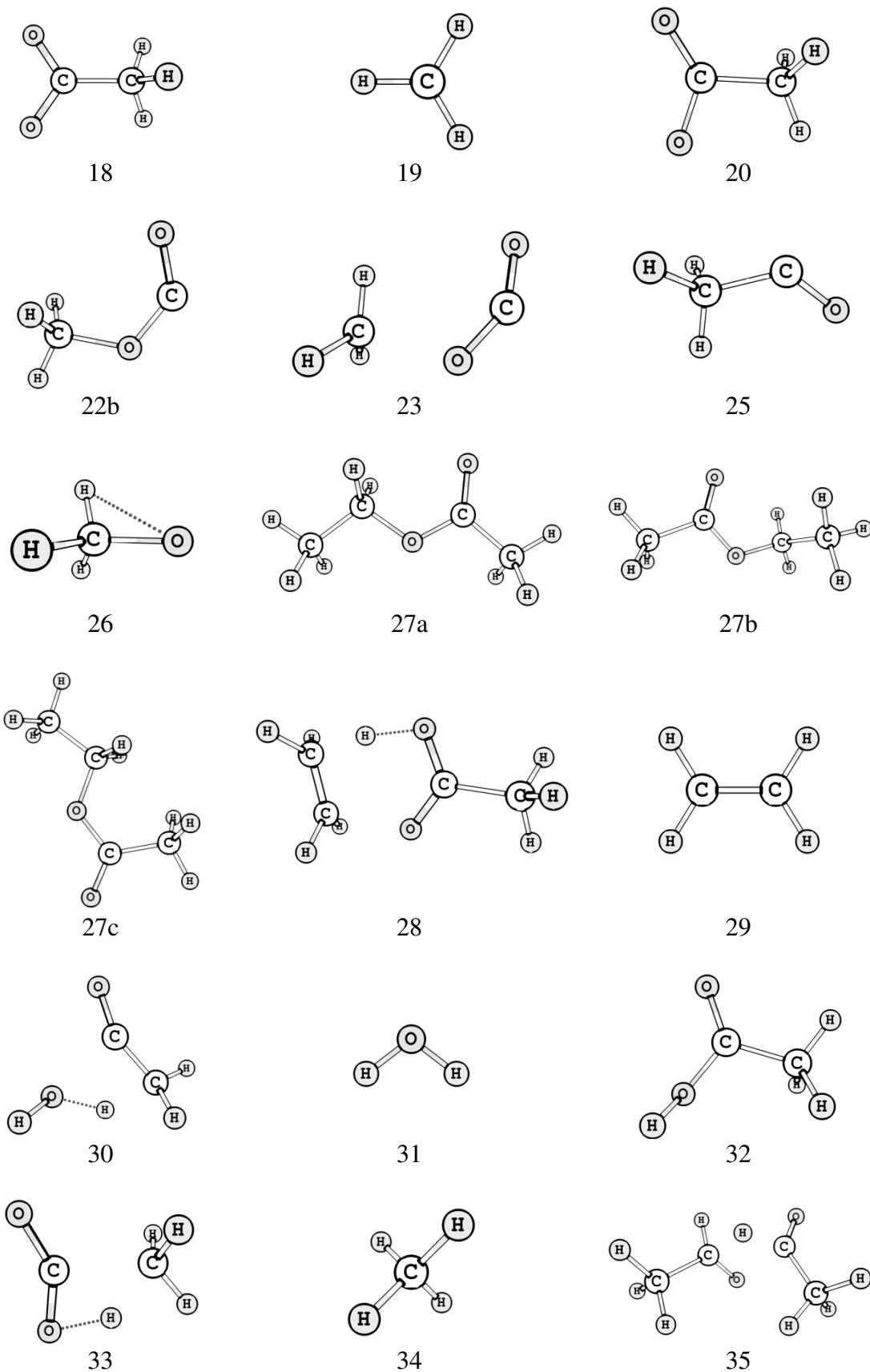


Figura 3.3: Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição (continuação)

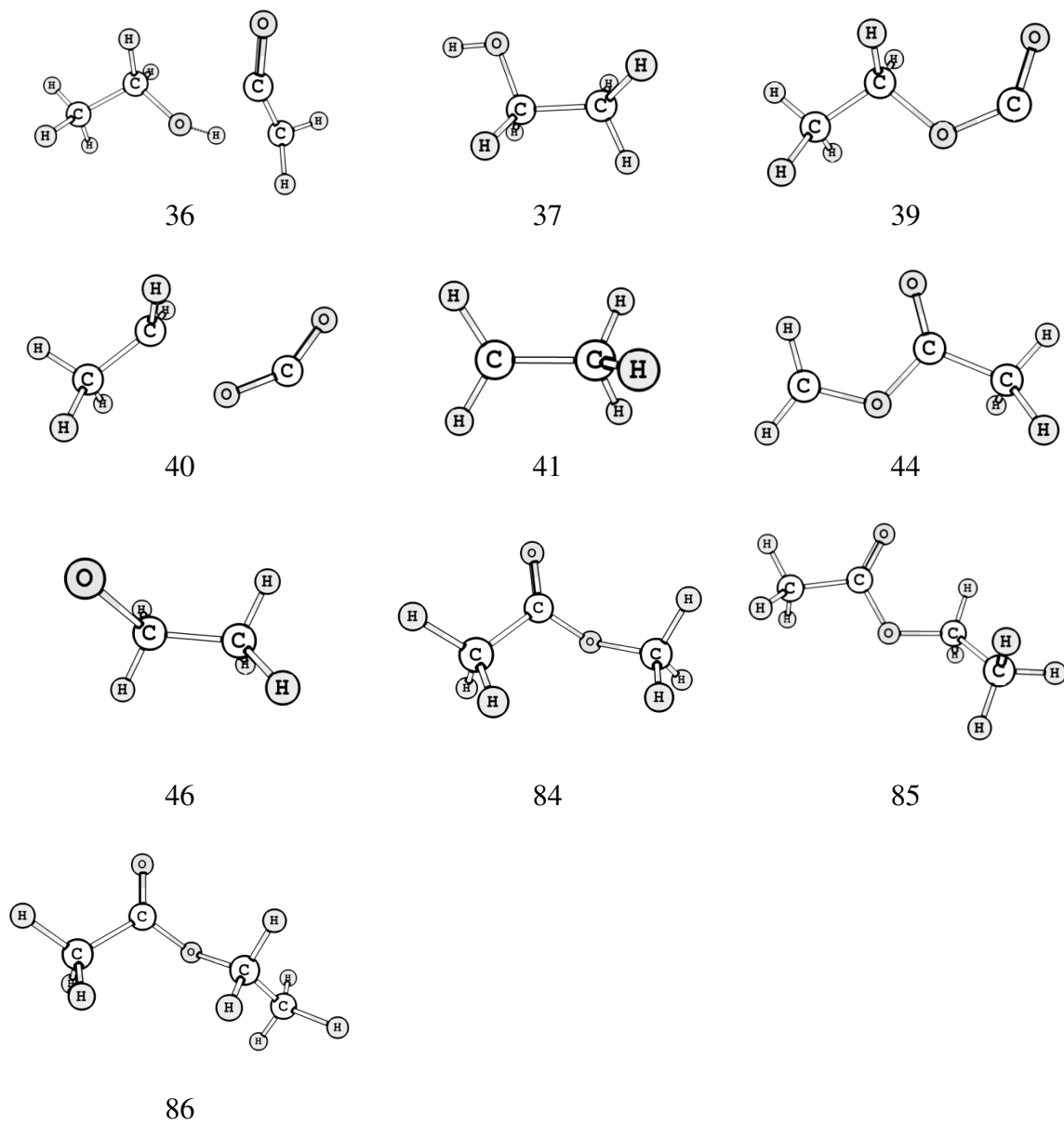


Figura 3.3: Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição (conclusão)

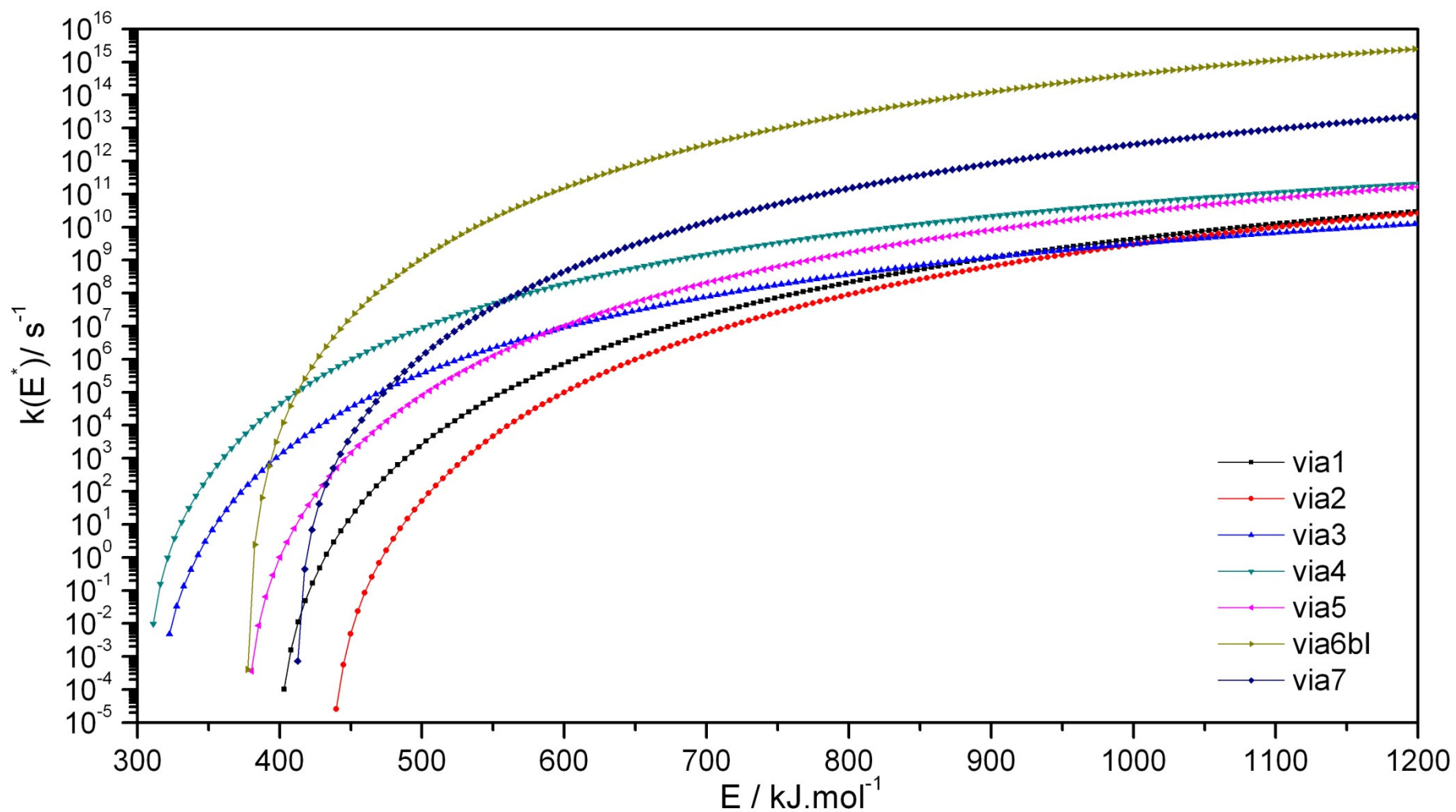


Figura 3.4. $k(E^*)$ para vias primárias do acetato de metila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para vias 1, 2, 3, 4, 5, e CAS(2,2)MP2/6-311++G(3df,p)//CAS(2,2)/6-311++G(3df,p) para as vias 6bI e 7.

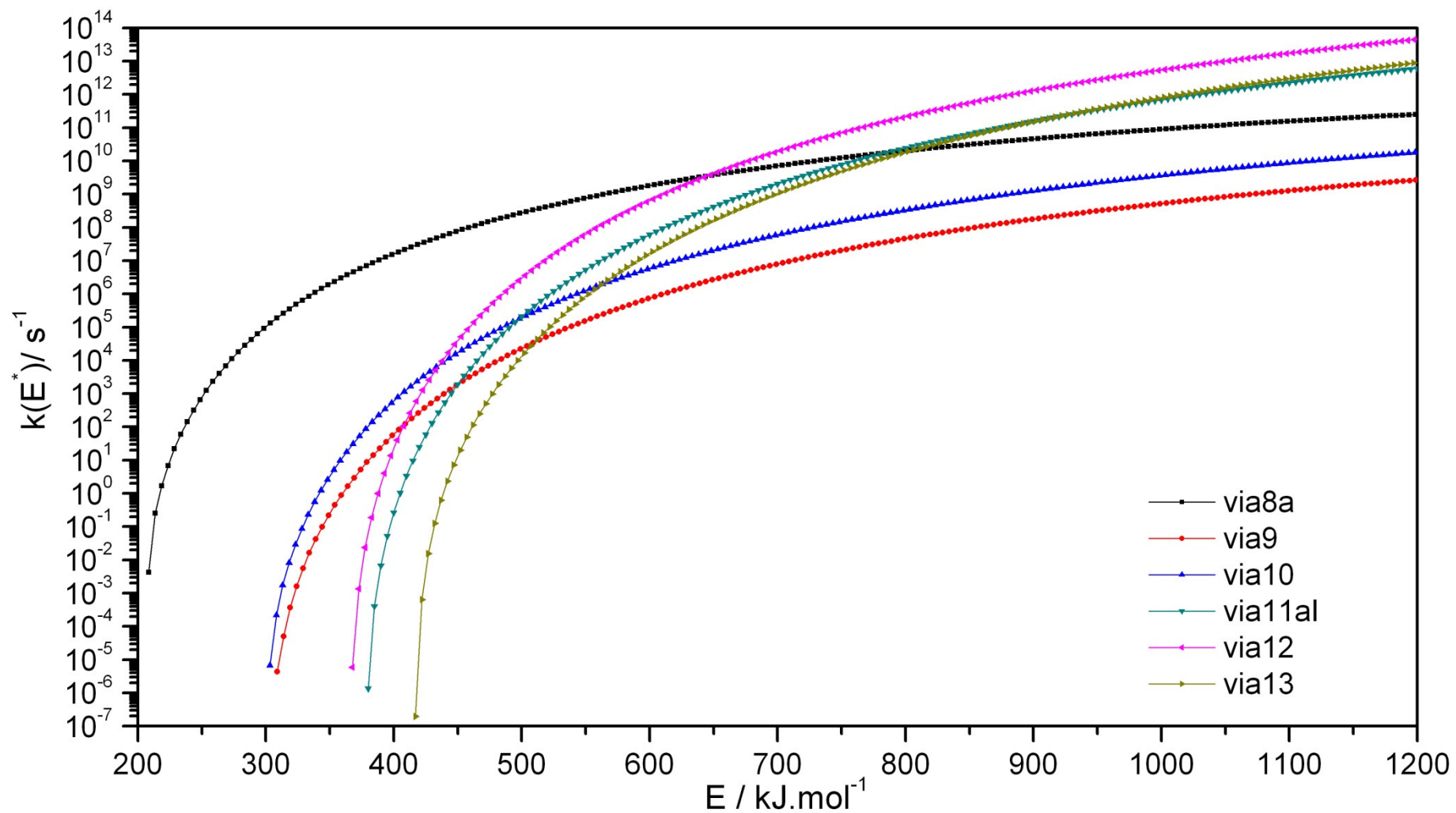


Figura 3.5. $k(E^*)$ para vias primárias do acetato de etila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para vias 8a, 9, 10, CAS(2,2)MP2/6-311++G(3df,p)//CAS(2,2)/6-311++G(3df,p) para as vias 11aI, 12 e 13.

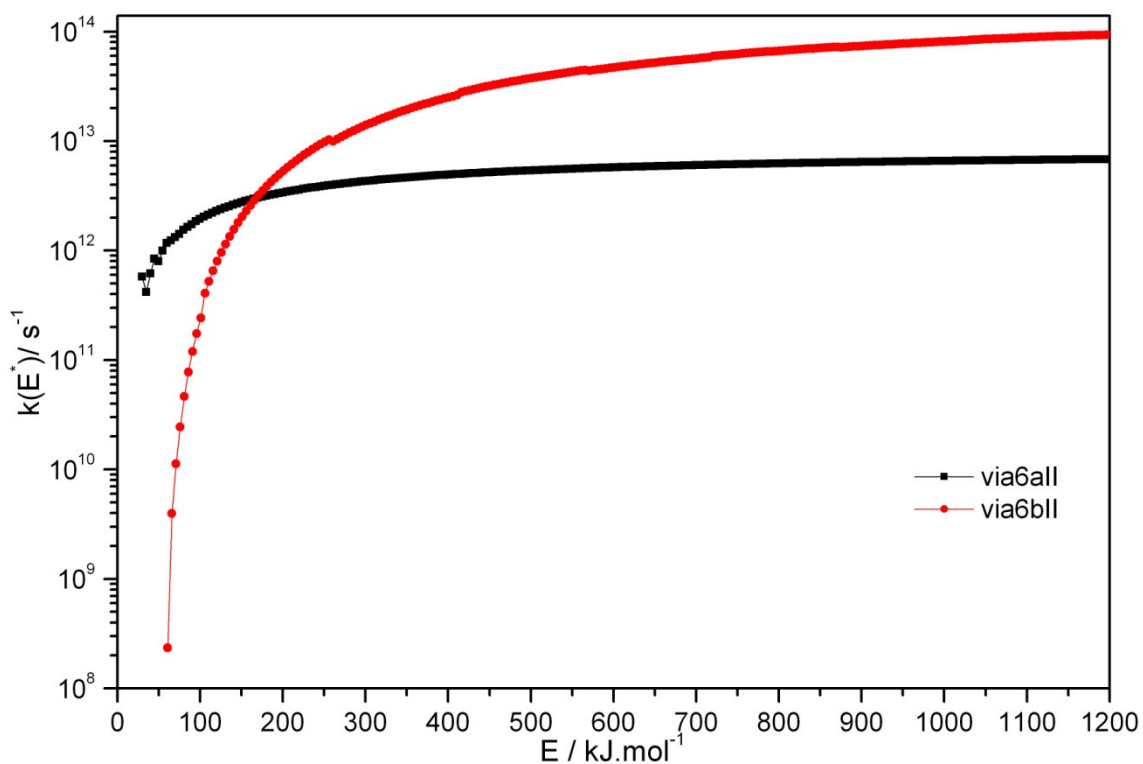


Figura 3.6. $k(E^*)$ para vias secundárias do acetato de metila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)

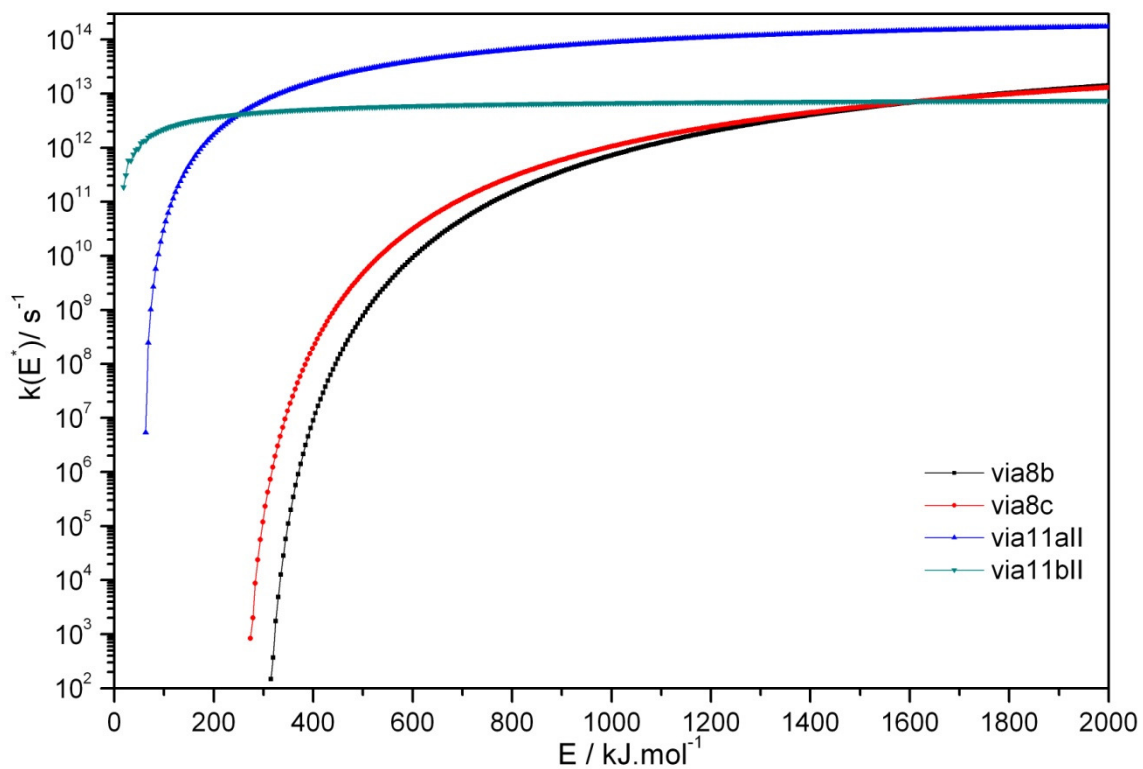


Figura 3.7. $k(E^*)$ para vias secundárias do acetato de etila a partir de resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)

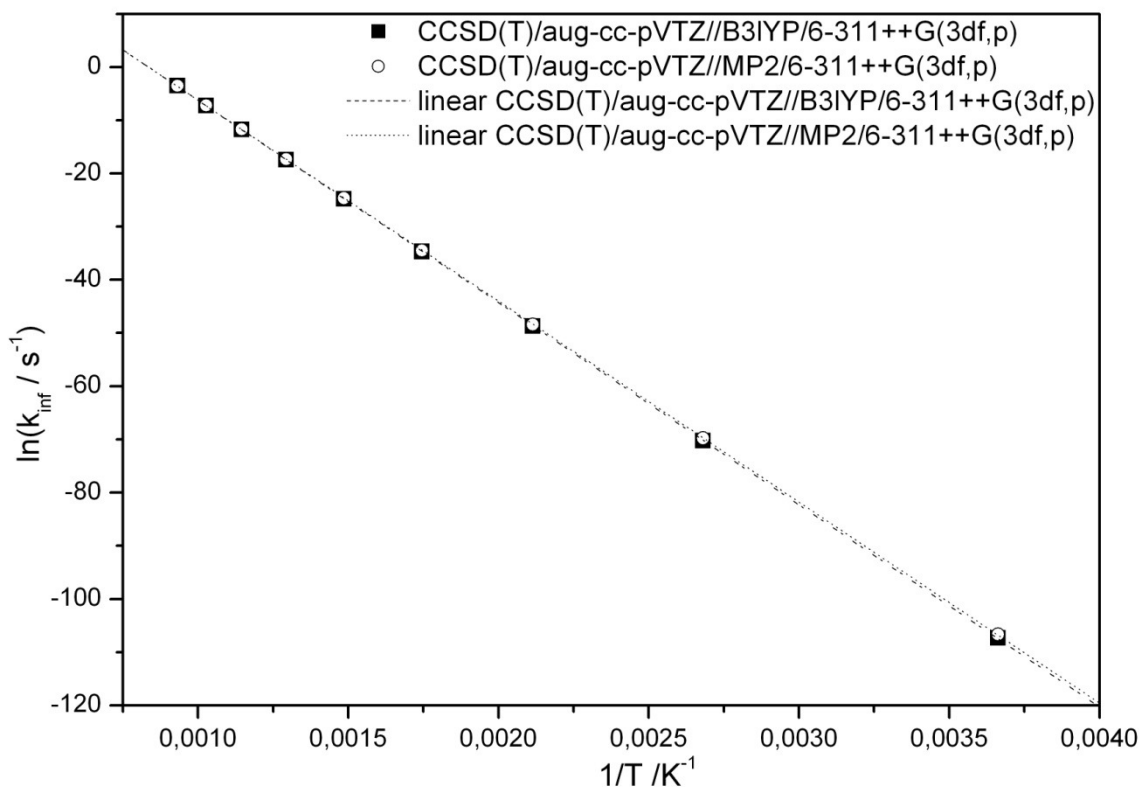


Figura 3.8. $\ln k_{\text{inf}}$ em função do inverso da temperatura para a via 4. As linhas representam a regressão linear obtida a partir dos valores calculados

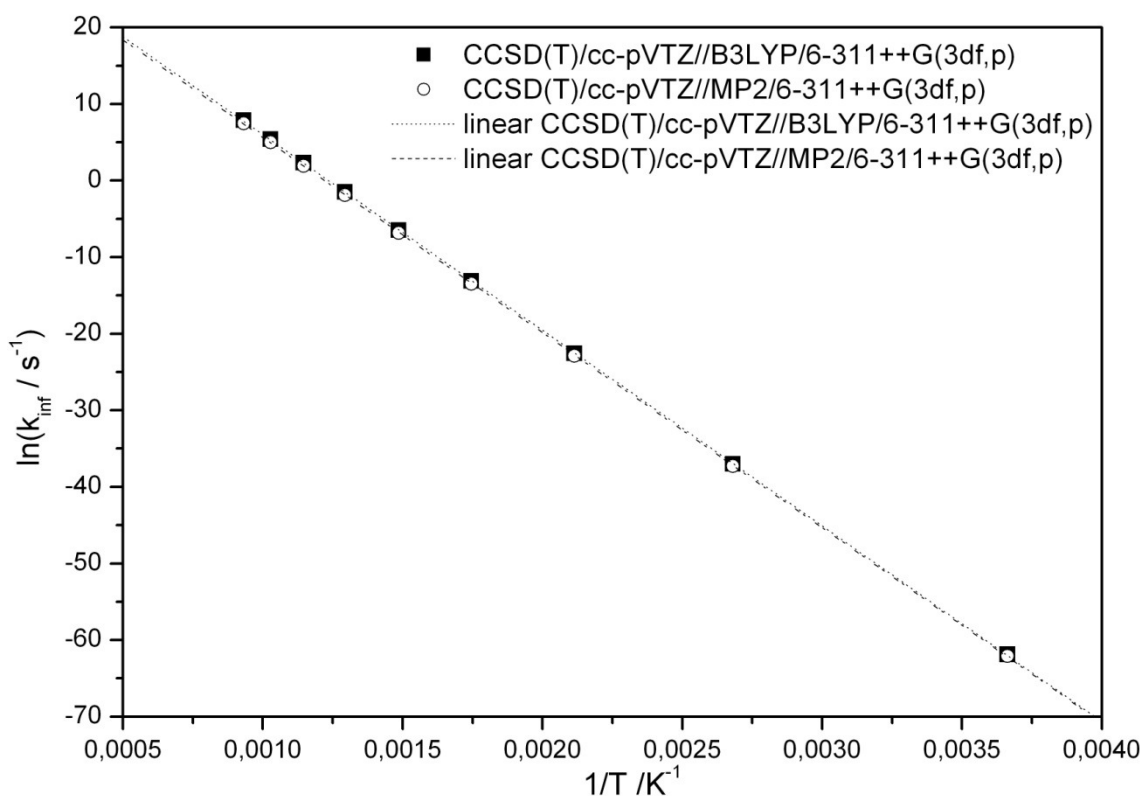
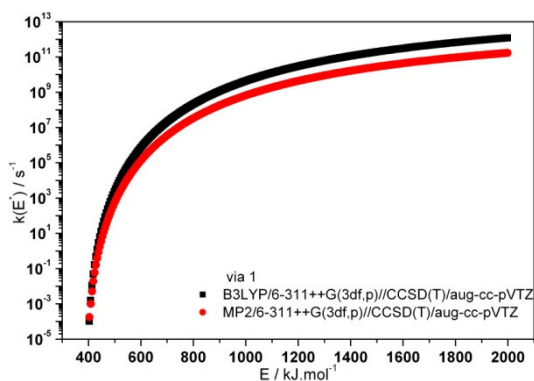
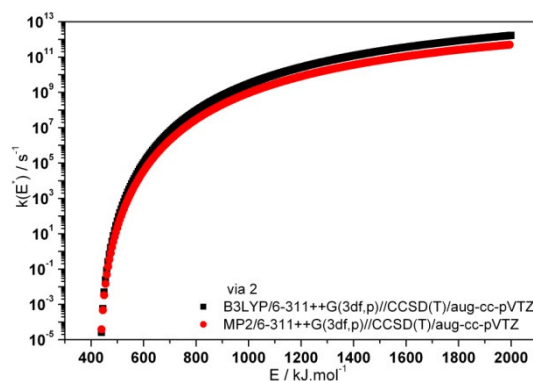
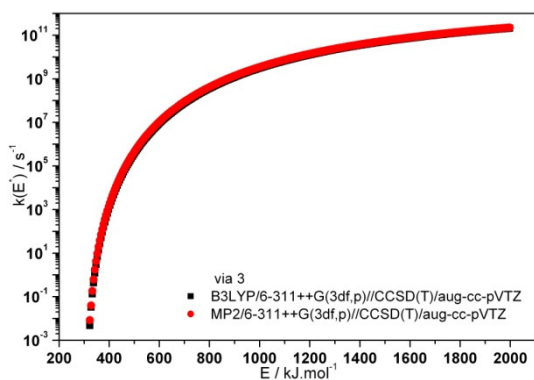
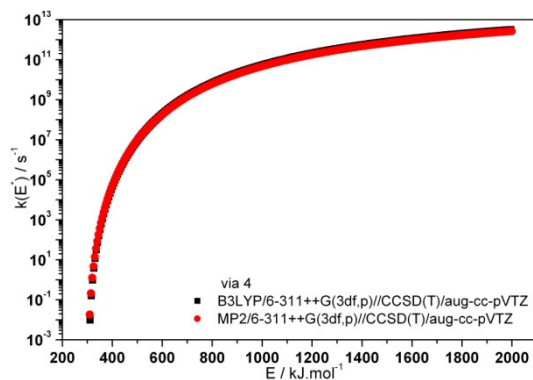


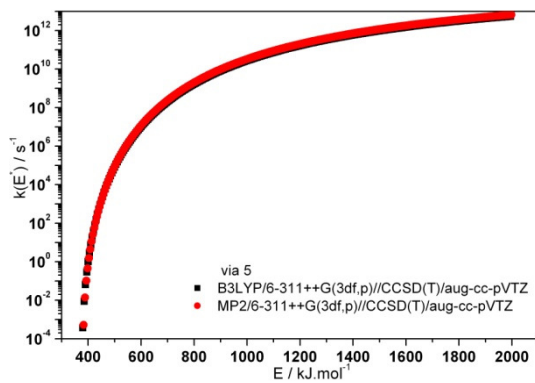
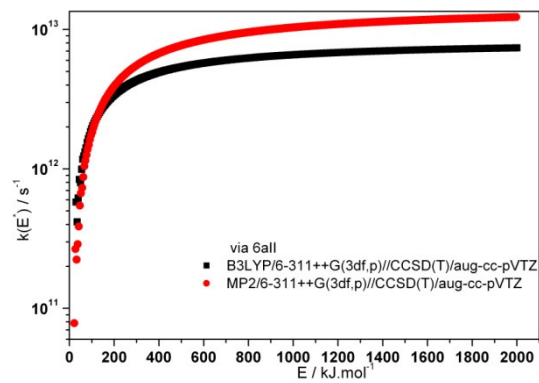
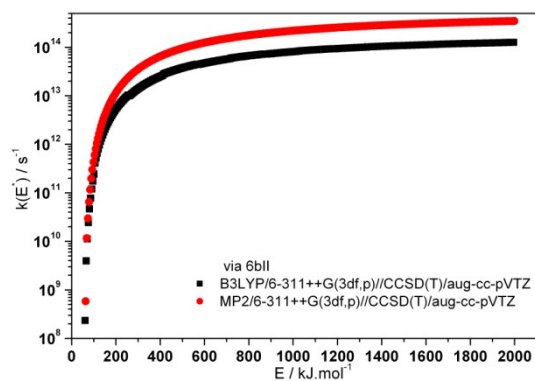
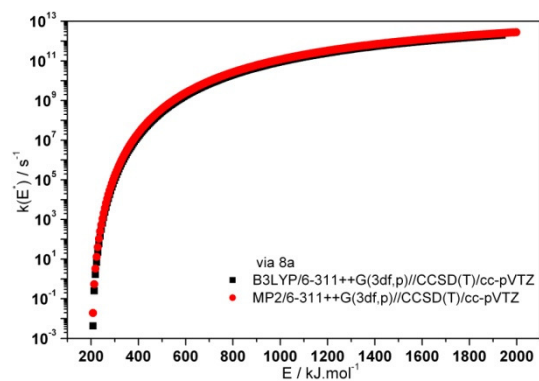
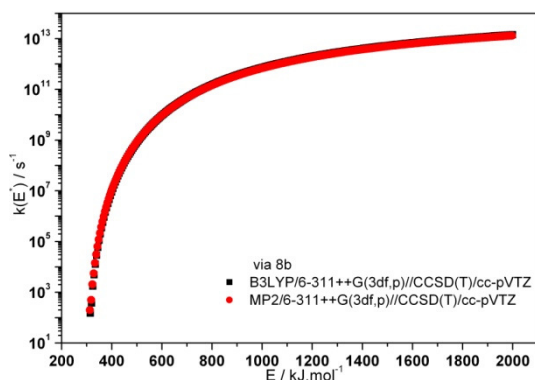
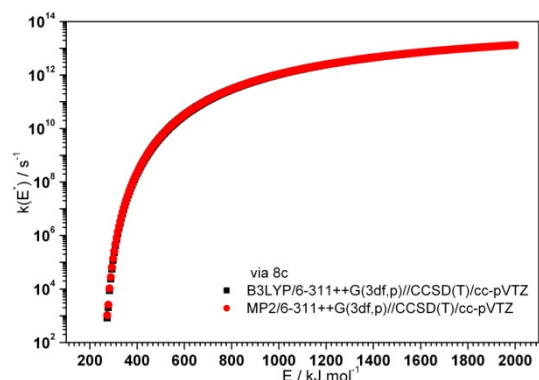
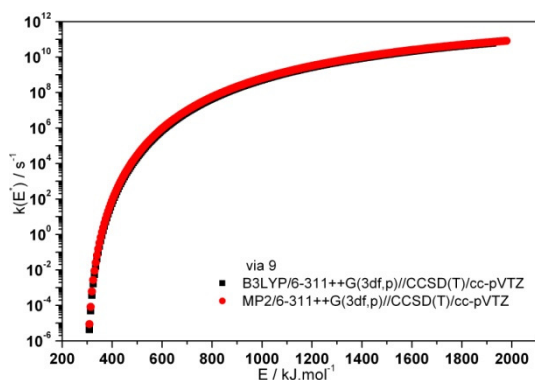
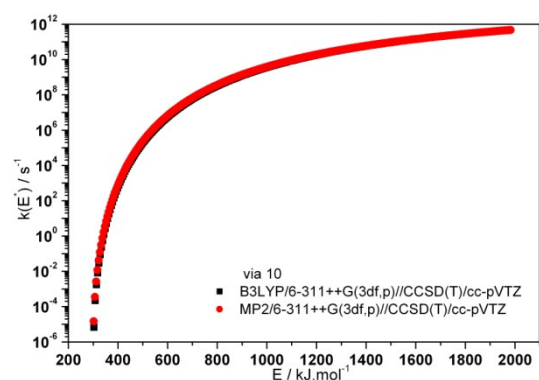
Figura 3.9. $\ln k_{\text{inf}}$ em função do inverso da temperatura para a via 8a. As linhas representam a regressão linear obtida a partir dos valores calculados

Tabela 3.6 - Fator pré exponencial de Arrhenius (A) e Energia de ativação (E_a) para a vias 4 e 8a

via		$\log A^a$	$E_a^a / \text{kcal mol}^{-1}$
via 4	calculado ^b	$13,80 \pm 0,04$	$75,55 \pm 0,09$
	calculado ^c	$13,71 \pm 0,04$	$75,08 \pm 0,09$
	literatura ^d	13,9	68
via 8a	calculado ^e	$13,70 \pm 0,04$	$50,76 \pm 0,09$
	calculado ^f	$13,50 \pm 0,04$	$50,62 \pm 0,08$
	literatura ^d	12,6	49
	literatura ^g	12,48	48,60
	literatura ^h	12,6	47,8
	literatura ⁱ	12,59	48,000
	literatura ^j	12,5	47,750
	literatura ^k	12,0	46

a) incertezas determinadas com regressão linear; b) obtido com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++(G3df,p); c) obtido com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++(G3df,p); d) referência (14); e) obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++(G3df,p); f) obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p); g) referência(49); h) referência(22); i) como citado na referência(10); j) referência (23); k) como citado na referência (92)

Figura 3.10. $k(E^*)$ para a via 1Figura 3.11. $k(E^*)$ para a via 2Figura 3.12. $k(E^*)$ para a via 3Figura 3.13. $k(E^*)$ para a via 4

Figura 3.14. $k(E^*)$ para a via 5Figura 3.15. $k(E^*)$ para a via 6aIIFigura 3.16. $k(E^*)$ para a via 6bIIFigura 3.17. $k(E^*)$ para a via 8aFigura 3.18. $k(E^*)$ para a via 8bFigura 3.19. $k(E^*)$ para a via 8cFigura 3.20. $k(E^*)$ para a via 9Figura 3.21. $k(E^*)$ para a via 10

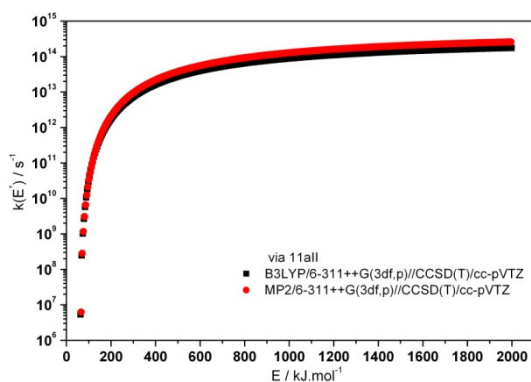


Figura 3.22. $k(E^*)$ para a via 11aII

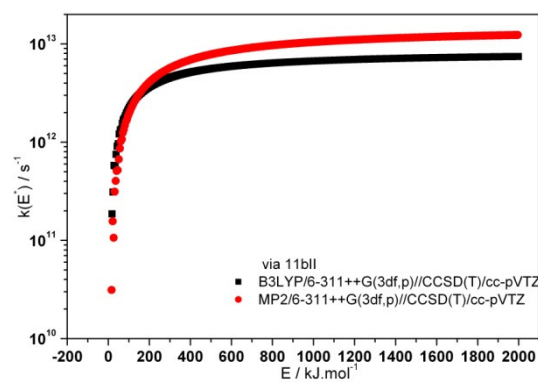


Figura 3.23. $k(E^*)$ para a via 11bII

As curvas de energia em função do comprimento da ligação que está sendo rompida para as vias 6bI, 7, 11aI, 12 e 13 na dissociação multifotônica dos acetatos são apresentadas na Figura 3.24.

Na Figura 3.26 é apresentada a variação da energia de Gibbs em função da comprimento da ligação que está sendo rompida para a vias 6bI, 7, 11aI, 12 e 13. Com base nestas curvas foi possível determinar em qual comprimento de ligação está localizado o estado de transição e os resultados são apresentados na Tabela 3.7.

Como pode ser observado na Figura 3.26 a curva de ΔG para a via 12 tem dois máximos, o primeiro ocorre quando o acetato de etila muda de conformação (ver conformação 2 do acetato de etila na Figura 3.30). Após essa mudança na estrutura da molécula ocorre a quebra da ligação e formação de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2 + \text{CH}_3$, sendo o estado de transição determinado pelo segundo máximo na curva de ΔG , que ocorre a $4,10\text{\AA}$ de comprimento de ligação. Já para a via 6bI, a curva de ΔG em função do comprimento de ligação apresentada na Figura 3.26 mostra um máximo em $3,90\text{\AA}$, entretanto, este máximo ocorre com o surgimento de duas frequências negativas (uma delas corresponde a coordenada de reação). As frequências negativas são ignoradas no cálculo de ΔG . A contribuição destas frequências para a energia de Gibbs é um número positivo e, portanto, seria esperada uma diminuição no valor de ΔG e não um aumento. Entretanto a superfície de energia não pode ser

considerada um mínimo na coordenada de reação e o valor de energia pode ser maior que o esperado, elevando ΔG . A queda brusca de ΔG no ponto anterior, em 3,8 Å, se deve a uma rotação do grupo CH_3 , que foi feita para eliminar uma frequência negativa que não correspondia a coordenada de reação. Para o cálculo das constantes $k(E^*)$ a frequência negativa, que não corresponde à coordenada de reação, quando o comprimento de ligação é de 3,9 Å, foi considerada positiva (9 cm^{-1}).

Com as estruturas para o estado de transição determinadas, foi feito o cálculo da constante de velocidade microcanônica $k(E^*)$ para estas vias, e o resultado é apresentado nas Figuras 3.4 e 3.5, juntamente com os resultados obtidos anteriormente para as vias de dissociação primária do acetato de metila e etila.

Para as vias 6aI e 11b não foi possível construir a curva de energia (Figura 3.25) ou ΔG para comprimentos maiores que 2,3 Å para a via 6aI, e 2,35 Å para a via 11bI, pois após se afastar os grupos até esses comprimentos de ligação ocorre a transferência do radical metila para o outro átomo de oxigênio da molécula, no caso do acetato de metila, ou a transferência do radical etila no caso do acetato de etila. Essas reações são apresentadas nas Figuras 3.27 e 3.28.

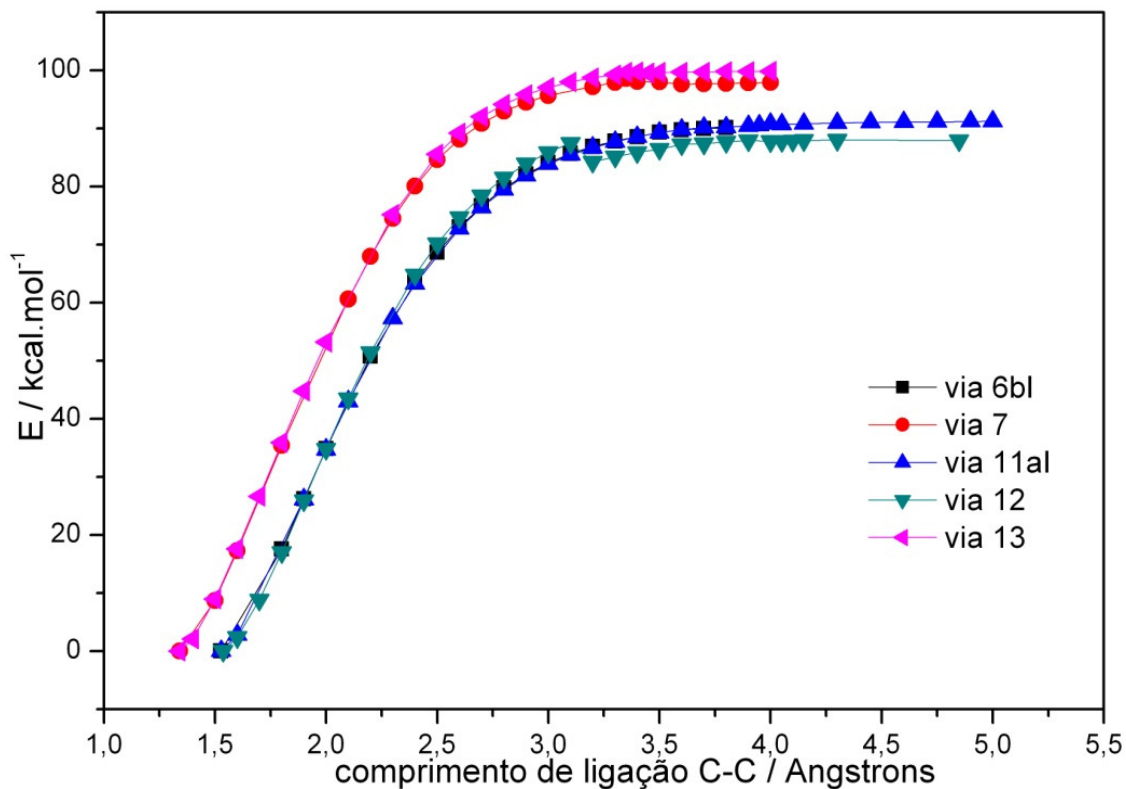


Figura 3.24. Energia CASSCF(2,2)MP2/6-311++G(3df,p) + EPZ, em função do comprimento de ligação para vias 6bI 7, 11aI, 12 e 13

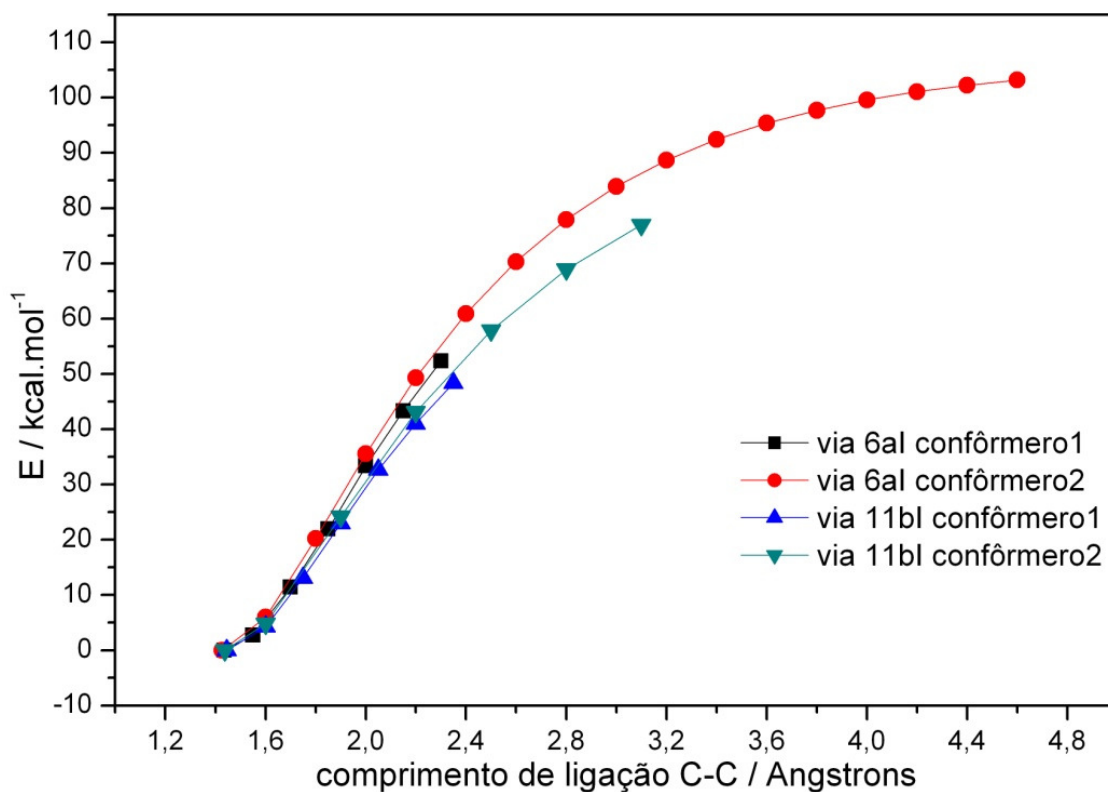


Figura 3.25. Energia B3LYP/6-311++G(3df,p) + EPZ, em função do comprimento de ligação para as vias 6aI e 11bI, a partir dos conformeros 1 e 2

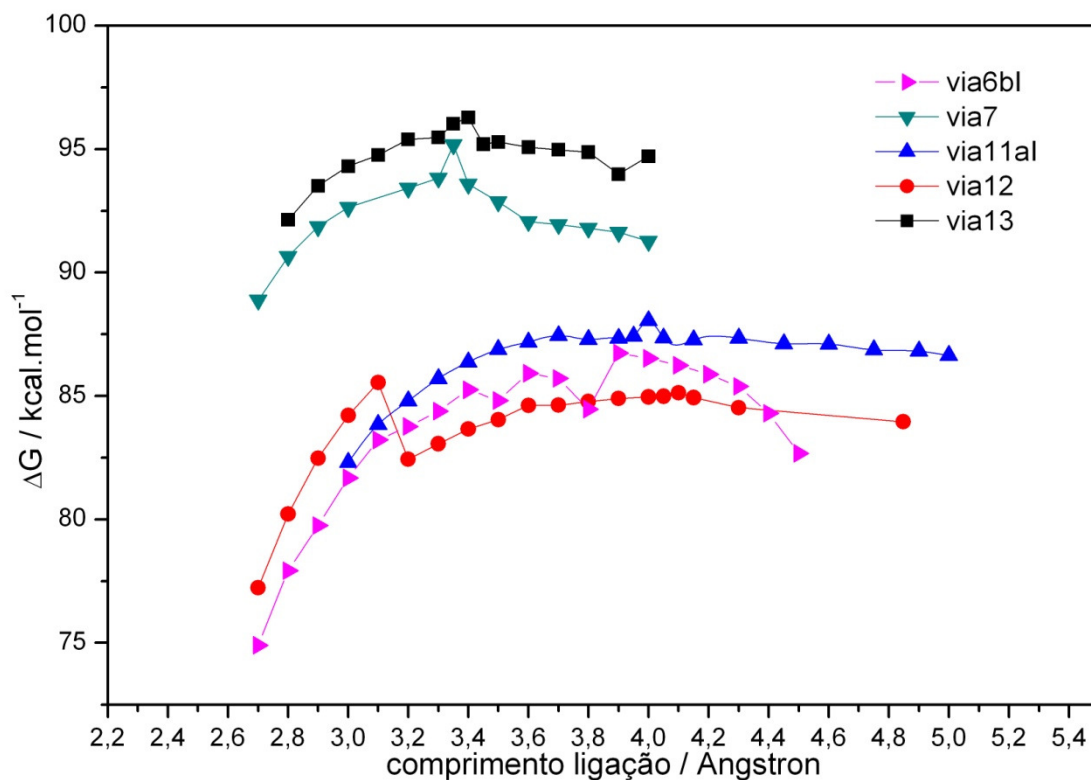


Figura 3.26. ΔG obtido com energia CASSCF(2,2)MP2/6-311++G(3df,p) em função do comprimento de ligação para vias 6bI, 7, 11aI, 12 e 13

Tabela 3.7 - Comprimento de ligação onde ocorre o estado de transição (ET) e energia da barreira para a reação, determinados a partir do máximo de ΔG .

via	localização ET / Å	$E^a / \text{kcal mol}^{-1}$
6bI	3,90	90,2
7	3,35	98,6
11aI	4,00	90,8
12	4,10	87,9
13	3,50	99,7

a: energia CASSCF(2,2)MP2/6-311++G(3df,p)//CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) + EPZ

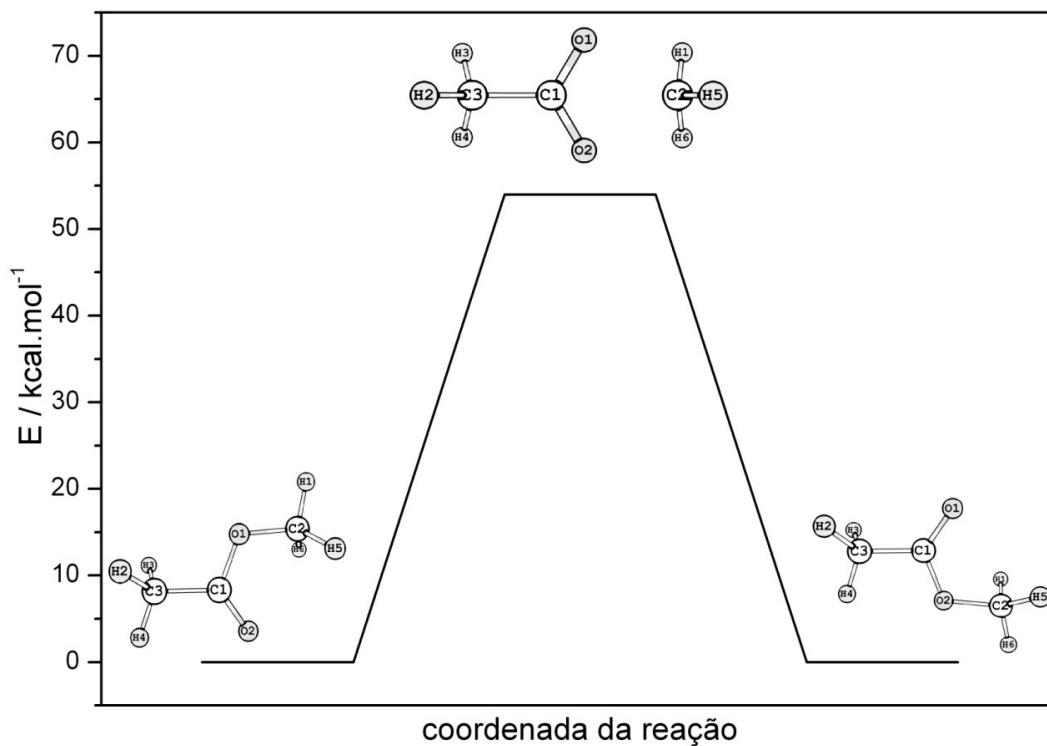


Figura 3.27. Transferência do radical metila entre os oxigênios da molécula. Energias obtidas com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p) + EPZ

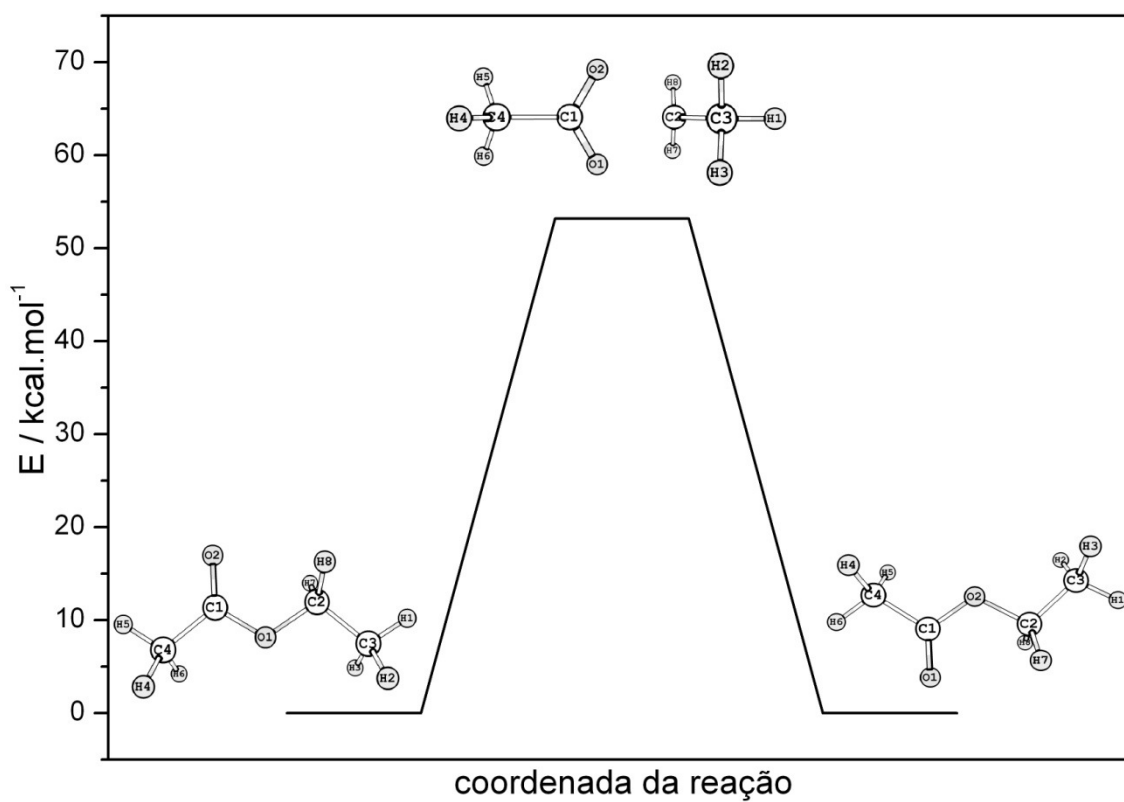


Figura 3.28. Transferência do radical etila entre os oxigênios da molécula. Energias obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) + EPZ

É interessante observar que Hintsá *et al.* (14), verificando a distribuição de energia dos produtos das reações de dissociação multifotônica, propôs que a via 6aI ocorresse com a molécula de acetato de metila em outra conformação, o confôrmero 2 apresentado na Figura 3.29, ao invés do confôrmero mais estável, 1. Para o acetato de etila também é possível determinarmos três conformações possíveis, apresentadas na Figura 3.30, sendo que o confôrmero 3 é a que se assemelha ao confôrmero 2 do acetato de metila.

A partir das conformações 2 e 3 para o acetato de metila e etila respectivamente, foram feitas as curvas de energia em função do comprimento da ligação apresentadas na Figura 3.25. Como pode ser observado, as curvas puderam ser construídas até comprimentos de ligação maiores que aquelas curvas construídas para a conformação 1, cujo limite é determinado pela transferência dos radicais, como apresentado nas Figuras 3.27 e 3.28, o que corrobora a explicação dada por Hintsá *et al.* (14) de que a dissociação ocorre a partir dessas conformações de maior energia. Entretanto, não foi possível obter as estruturas das moléculas para comprimentos maiores de ligação, pois o método de cálculo, que utiliza apenas um determinante para descrever a função de onda, não descreve corretamente a formação de dois radicais, mas sim a formação de um íon CH_3COO^- e um cátion CH_3^+ , mesmo o cálculo sendo feito com camada aberta. Nossas tentativas de utilizar o método CASSCF não tiveram sucesso em descrever a molécula adequadamente pois, apesar de descrever corretamente a quebra da ligação e a formação dos radicais, não conseguiu descrever a ressonância das ligações C-O no radical CH_3CO_2 .

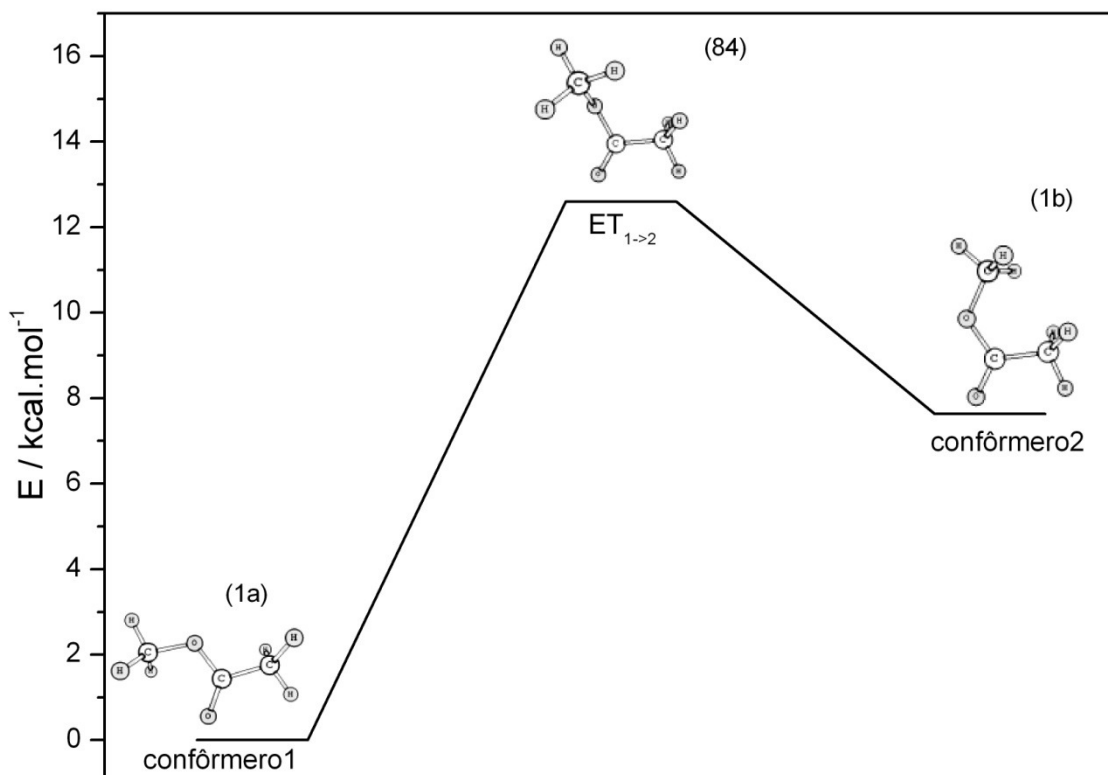


Figura 3.29. Diferentes conformações do acetato de metila, energias obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) + EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p).

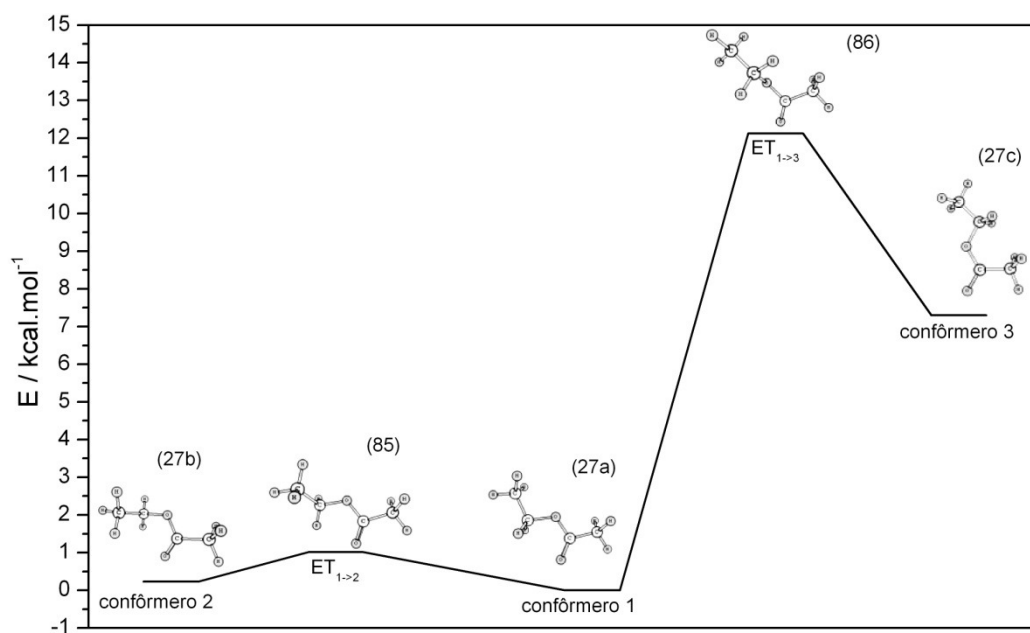


Figura 3.30. Diferentes conformações do acetato de etila, energias obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) + EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p).

Em relação às vias primárias de reação do acetato de metila, a partir das constantes microcanônicas, $k(E^*)$, calculadas com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p), observamos que, partindo de energias menores para energia maiores fornecidas às moléculas, as vias 4 e 3 são as mais favorecidas cineticamente sendo seguidas pelas vias 6bI, 5 e 7, enquanto que as vias 1 e 2 são as menos favorecidas. A via 4 é predominante até cerca de $412,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ quando é superada pela via 6bI. A via 3 é a segunda via de reação mais importante até cerca de $392,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, quando a via 6bI passa a ter valor de constante maior. Entre as vias 1 e 2 é possível observar que a via 1 é predominante em relação a via 2 até cerca de 1345 kJ mol^{-1} , quando a situação se inverte. A via 7, cuja reação tem início após as vias 3, 4, 5 e 6bI, passa a ter valores de constante de velocidade maiores que estas vias com o aumento da energia.

E em relação aos valores de barreira de energia para as reações do acetato de metila, de acordo com os nossos cálculos, as vias 3, 4 e 6aI são as de menor barreira de energia.

Dos resultados experimentais (12;14) as vias de reação dominantes são as vias 4 e 6aI. A via 7 parece ser possível mas representaria menos de 1% do sinal do espectro de massa detectado. Assim, de acordo com os nossos cálculos, seria esperado que as vias 3, 4 e 6aI ocorressem por terem menor barreira de energia, entretanto os produtos da via 3 não foram observados experimentalmente apesar da barreira de energia da via 3 ser apenas cerca de 3 kcal mol^{-1} maior que a barreira da via 4. Dos valores das constantes microcanônicas, $k(E^*)$, observa-se a predominância da via 4 sobre a via 3, entretanto, a cerca de $87,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (entalpia de dissociação da via 6aI obtida com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p)), as constantes $k(E^*)$ são de aproximadamente 51 e 2029 s^{-1} para as vias 3 e 4 respectivamente. Seria esperada alguma formação de produtos da via 3 baseados nestes dados. Mas, analisando os resultados de IRC para a via 3, apresentados na Figura 3.31, observamos que, antes da molécula reagente atingir o estado de transição, ela passa por uma

estrutura muito semelhante a estrutura do estado de transição que ocorre na transformação do confôrmero 1 para o confôrmero 2 do acetato de metila, possibilitando, no decorrer da via 3, a molécula ao atingir uma estrutura próxima ao estado de transição da interconversão entre os confôrmeros, seguir preferencialmente esta última via de reação. Este fato explicaria porque os produtos das vias 4 e 6aI são observados e os produtos da via 3 não o são.

Neste caso, efeitos das energias cinéticas térmica e vibracional não são considerados quando se obtém a superfície de energia potencial. Entretanto, cálculos recentes de dinâmica molecular têm mostrado que esses efeitos da energia cinética podem fazer com que uma reação não siga o caminho definido pelo cálculo IRC (93).

Uma provável explicação para que os produtos das vias 6bI e 7 não tenham sido encontrados experimentalmente é que mesmo que os valores das constantes das vias 6bI e 7 aumentem rapidamente, superando os valores das constantes das demais vias, suas barreiras de energias são altas e elas acabam não ocorrendo. Ainda, para o acetato de metila, Gil'burd e Moin (12) também obtiveram como produtos da reação, monóxido de carbono e metano. A formação de monóxido de carbono é prevista pela via 2, em conjunto com éter dimetílico, não sendo prevista a formação de metano. Éter dimetílico pode se decompor em metano e metanal, CH_2O (94), mas esta última substância também não é encontrada como produto experimentalmente. Como não foi encontrado éter metílico entre os produtos e a barreira de energia da via 2 é a maior de todas as barreiras dentre as reações primárias para o acetato de metila, é provável que o metano e o monóxido de carbono tenham sido formados a partir de reações secundárias.

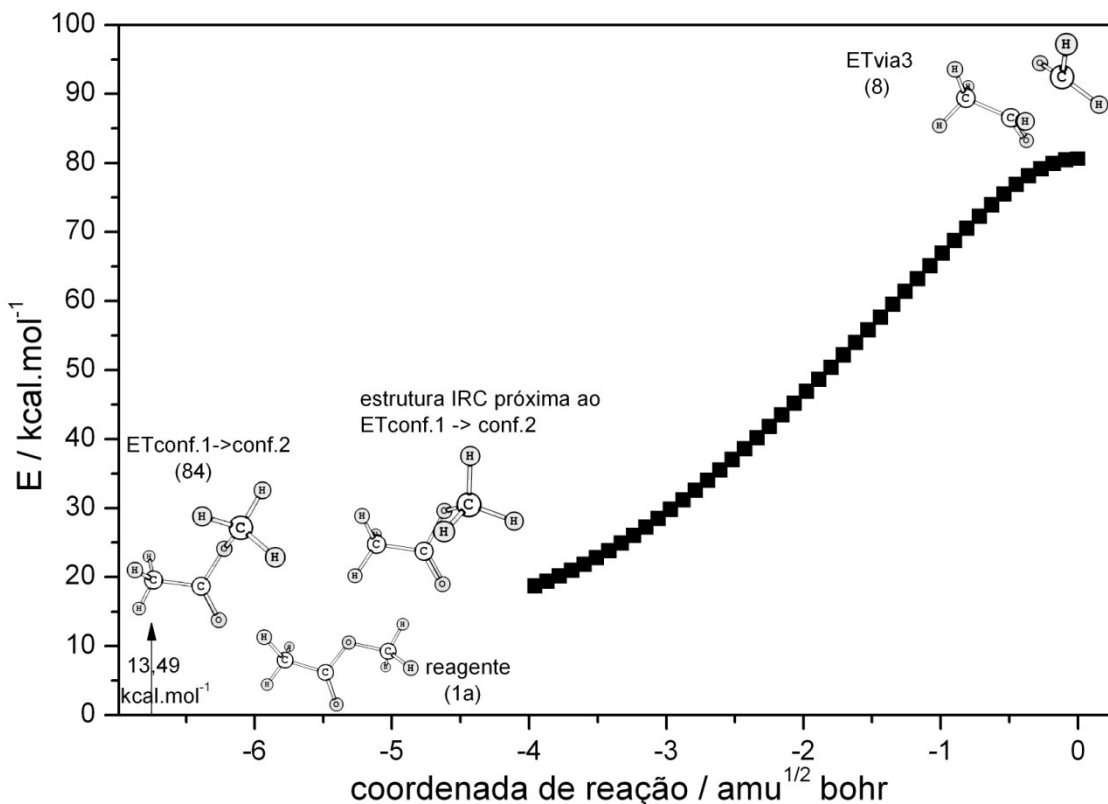


Figura 3.31. IRC para a via 3 obtido com B3LYP/6-31G(d)

Em relação às vias primárias de reação do acetato de etila, a partir das constantes microcanônicas, $k(E^*)$, calculadas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p), observamos que, partindo de energias menores para energia maiores fornecidas às moléculas, as vias 8a, 10 e 9 são as mais favorecidas cineticamente sendo seguidas pelas vias 12, 11aI e 13. A via 8a é predominante até cerca de $638,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, quando seus valores de constante são superados pelos valores das constantes da via 12. A via 10 é a segunda via mais importante, mas é superada pela via 12 em $433,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, pela via 11aI em $500,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e pela via 13 em $567,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. A via 9 é a terceira via mais importante, mas seu valor de constante microcanônica é superado em $409,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ pela via 12, em $454,1$ pela via 11aI e em $412,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ pela via 13.

Analisando as barreiras de energia observamos que as vias 8a, 9 e 10, são as vias com menor barreira de energia, e que as vias 8b e 8c tem barreiras de energia muito próximas.

Dos resultados experimentais para o acetato de etila, a via de reação dominante é a via 8a, e o ácido acético formado sofre reação através da via 8b. Também, foram observados produtos da reação 11bI e 11bII. Hintsá *et al.* (14) sugeriram a não ocorrência da via 10 devido a sua alta barreira de energia em relação a via 8a, entretanto a barreira de energia calculada para esta reação é menor que a calculada para as vias 8b e 11bI viáveis segundo esses autores. A via 9 tem valor de barreira de energia calculada menor que as vias 8a e 11bI, mas de acordo com Hintsá *et al.* (14) não foi observada experimentalmente. Analisando as constantes de velocidade microcanônica $k(E^*)$ para as vias 9 e 10, a cerca de 89 kcal mol^{-1} (energia de dissociação da via 11bI obtida com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p)), temos os valores de $5,1$ e $53,2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Considerando as barreiras de energia calculadas e o valor das constantes microcanônicas, seria esperado que as vias 9 e 10 também ocorressem se a energia fornecida ao sistema pelo laser fosse suficiente para que as vias 8b e 11bI ocorressem.

De maneira semelhante ao o que ocorre com o acetato de metila, para o acetato de etila, ao observarmos os cálculos IRC das vias 9 e 10 percebemos que antes do reagente atingir o estado de transição a molécula atinge uma estrutura próxima ao do estado de transição da interconversão entre os confôrmeros 1 e 3. Este fato pode ser observado nas Figuras 3.32 e 3.33. Portanto, uma provável explicação para que as vias 9 e 10 não ocorram é que antes de atingir o estado de transição para estas vias, a molécula passa por uma estrutura semelhante ao estado de transição para a interconversão entre os confôrmeros 1 e 3, e forme preferencialmente o confôrmero 3 que leva a dissociação da via 11bI.

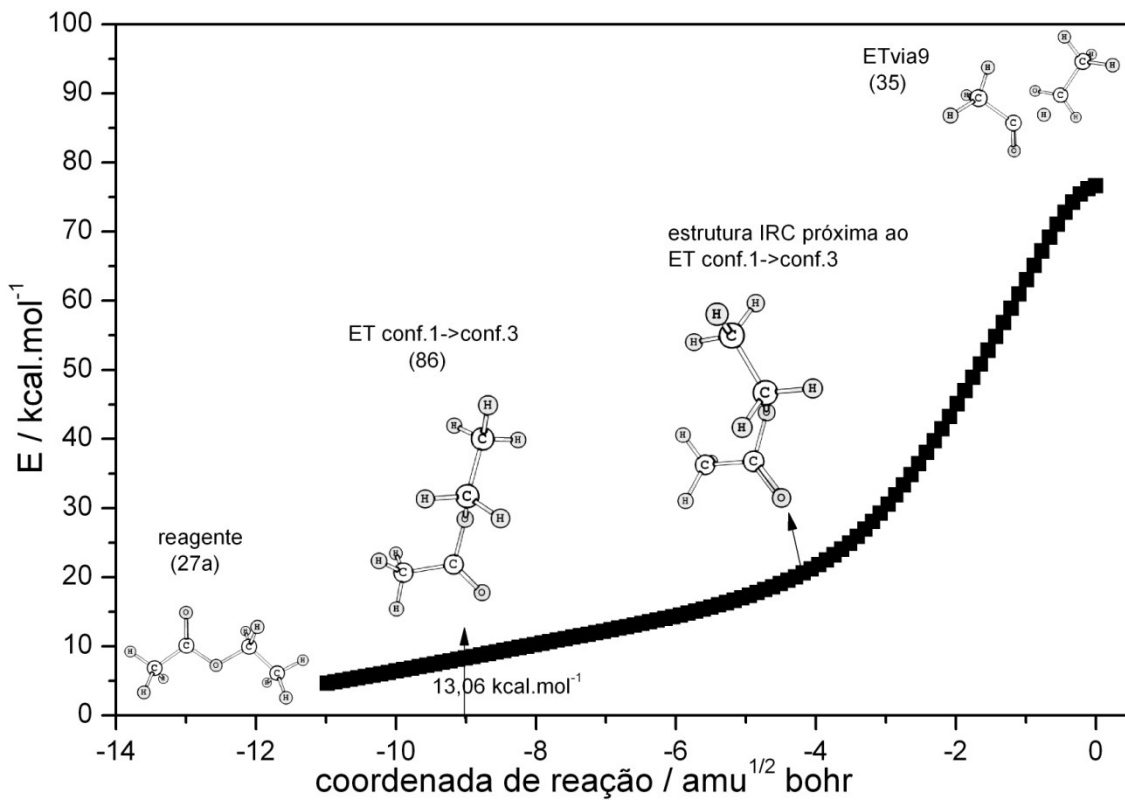


Figura 3.32. IRC para a via 9 obtido com B3LYP/6-31G(d)

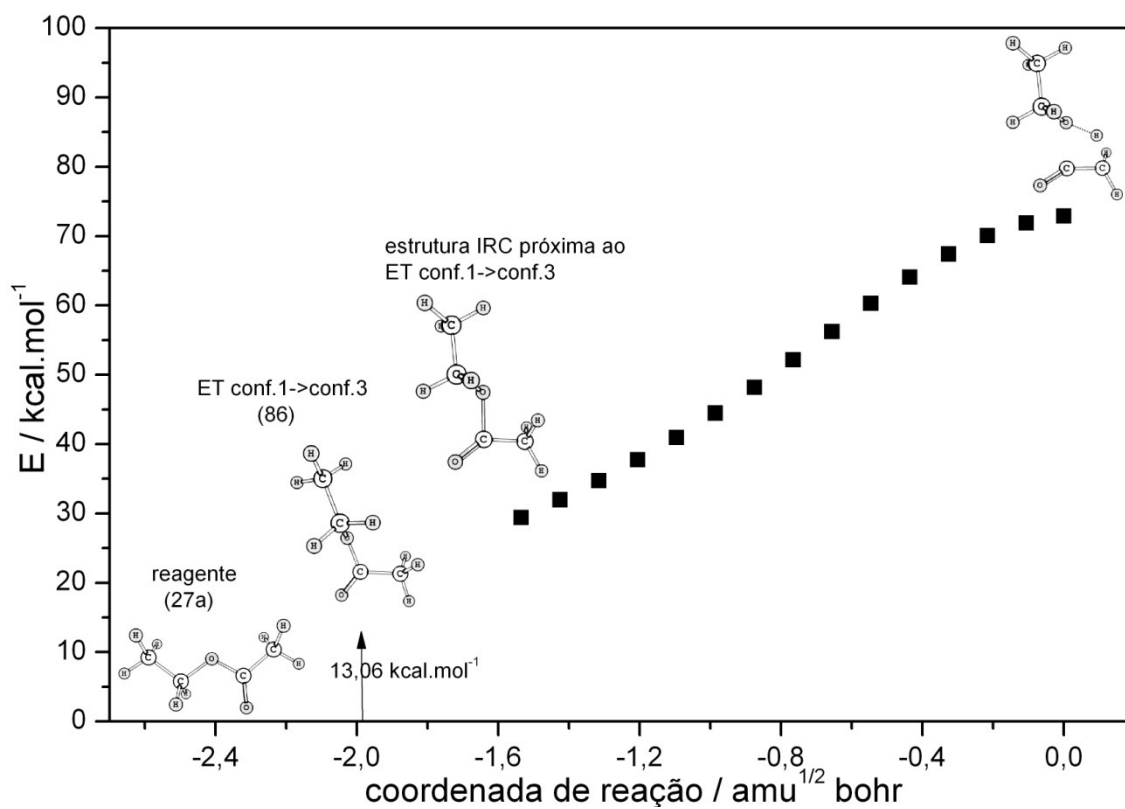


Figura 3.33. IRC para a via 10 obtido com B3LYP/6-31G(d)

Os produtos formados através da via 8 foram os da via 8b, entretanto a via 8c tem barreira de energia menor e muito próxima da via 8b, a diferença sendo de apenas 4 kcal mol⁻¹. A diferença entre as vias 8b e 8c é que para a via 8c é necessário que o ácido acético passe de sua conformação mais estável (15a) para a estrutura de maior energia (15b). Entretanto, a diferença de energia entre estas estruturas e a barreira de energia para a conversão entre elas são muito baixas e é esperado que a interconversão entre as estruturas 15a e 15b seja fácil. Analisando as constantes microcanônicas, $k(E^*)$, apresentadas na Figura 3.7, para estas reações observamos que os valores das constantes para reação 8c permanecem sempre acima dos valores para a via 8b, pelo menos até cerca de 1650 kJ mol⁻¹. Analisando os resultados de cálculo IRC para a via 8b observamos que a molécula reagente, em seu caminho em direção ao estado de transição, passa por uma estrutura muito semelhante a estrutura do estado de transição que ocorre para a conversão das estruturas 15a e 15b do ácido acético, que ocorre anteriormente a via 8c. Esta semelhança entre as estruturas, e os resultados do cálculo IRC, são apresentados na Figura 3.34. Com base nestes dados pode-se argumentar que ao atingir a estrutura do estado de transição para a conversão das estruturas 15a e 15b do ácido acético, ou chegar próximo a esta estrutura, a molécula pode optar por seguir o caminho da reação 8b, dando preferência por esta via. Entretanto, diferentemente dos casos discutidos anteriormente, esta opção não se dá pela via de menor energia. Outra possibilidade a ser considerada é que a reação não tem um comportamento RRKM, ou seja, a distribuição de energia entre os modos vibracionais não é rápida o suficiente e a molécula de ácido acético formada a partir da via 8a pode reter parte da energia em modos vibracionais que favorecem a via 8b.

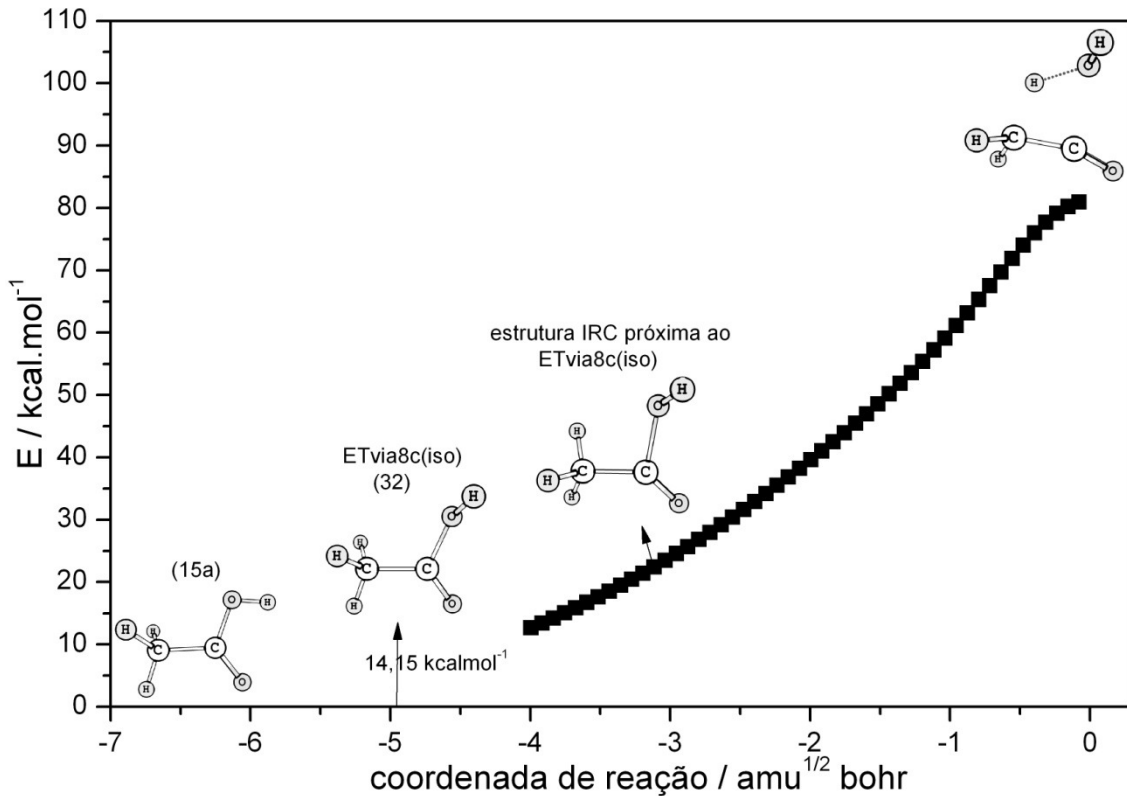


Figura 3.34. IRC para a via 8b obtido com B3LYP/6-31G(d)

Essas hipóteses são plausíveis de acordo com os resultados experimentais observados para a reação de decomposição do ácido acético quando são comparadas às cinéticas de reação a partir do acetato de etila ou do ácido acético.

Nos experimentos de Mackie e Doolan (95), a decomposição térmica do ácido acético segue duas vias, por nós indicadas como vias 8b e 8c, com valores iguais de constante de velocidade e energia de ativação de 70 kcal mol^{-1} , com a densidade dos gases durante o experimento de $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. Já Saito *et al.* (28) realizaram experimentos para a decomposição do ácido acético com os gases em densidades menores que $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, região onde a decomposição do ácido acético está na região de “fall-off”. A partir dos resultados eles obtiveram os parâmetros de Arrhenius, para a constante de velocidade total no limite de pressões altas, de $\log(A/s^{-1}) = 13,41 \pm 3$ $E_a = 65,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ e a razão $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ em torno de 1 na densidade dos gases de $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, indicando que as vias 8b e 8c ocorrem

na mesma proporção. Entretanto, comparando os resultados das reações de decomposição a partir do ácido acético ou a partir do acetato de etila, através da razão entre as concentrações de dióxido de carbono gerado pela reação do acetato de etila em relação à concentração obtida pela reação a partir do ácido acético, $[\text{CO}_2]_{\text{ae}} / [\text{CO}_2]_{\text{aa}}$, obtém-se que o rendimento a partir do acetato de etila é menor. A razão $[\text{CO}_2]_{\text{ae}} / [\text{CO}_2]_{\text{aa}}$, varia de 0,85 a 0,90 com os gases a uma densidade da ordem de $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ e a razão diminui para 0,6 quando a densidade é diminuída para cerca de $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$. Ou seja, em menores densidades diminui a velocidade de descarboxilação do acetato de etila. Já comparando os resultados das reações de decomposição a partir do ácido acético ou a partir do acetato de etila, através da razão entre as concentrações água gerada pela reação do acetato de etila em relação à concentração obtida pela reação a partir do ácido acético, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ae}} / [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aa}}$, obtém-se que a razão é aproximadamente 1 para todas as densidades de gás.

Saito *et al.* (28) explicam o rendimento menor da descarboxilação (via 8c) em relação a desidratação (via 8b) nas seguintes hipóteses:

1. A decomposição do acetato de etila passa pelo estado de transição ETvia8a e produz uma molécula de ácido acético quimicamente ativada (com excesso de energia devido a reação). Conforme o ácido acético vai se formando, o átomo de hidrogênio (átomo de cor mais escura na Figura 3.35) no estado de transição ETvia8a move-se vigorosamente na direção do átomo de oxigênio vizinho, se não houvesse um grupo metila do outro lado da ligação C-O, o átomo de hidrogênio poderia girar em torno da ligação C-O e levar ao ácido acético de conformação de maior energia, 15b. Essa capacidade de fazer a rotação em torno da ligação C-O explica porque no formato de etila a descarboxilação é favorecida, pois não há grupo metila que dificulte a rotação, mas no acetato de etila o grupo CH_3 da porção carboxilato dificulta a rotação em certa medida.

2. Comparando as estruturas dos estados de transição ETvia8b e ETvia8c o primeiro estado de transição parece ser produzido mais facilmente a partir do estado de transição ETvia8a (via rota a, na Figura 3.35), enquanto que para formar o estado de transição ETvia8c a molécula tem que ser transformada para uma espécie de ácido acético na conformação cis, 15b, em um estado de energia maior, o que parece ser mais difícil de ocorrer diretamente a partir do estado de transição ETvia8a (via rota b, na Figura 3.35). Assim a dinâmica molecular favorece a desidratação (via 8b) em relação à descarboxilação (via 8c).

3. A colisão molecular acelera a termalização das moléculas quimicamente ativadas. Os efeitos da dinâmica molecular citados acima são limitados para baixas densidades dos gases no experimento e foram observados até cerca de $5 \cdot 10^{-7}$ mol cm⁻³. Esta observação implica que na reação consecutiva há uma rota através da qual o segundo estado de transição (ETvia8b ou ETvia8c) é produzido diretamente a partir do estado de transição ETvia8a, como nas rotas a e b apresentadas na Figura 3.35. Portanto, na ativação química é esperado que ocorra a seleção de uma via secundária competitiva, mesmo a pressões moderadas.

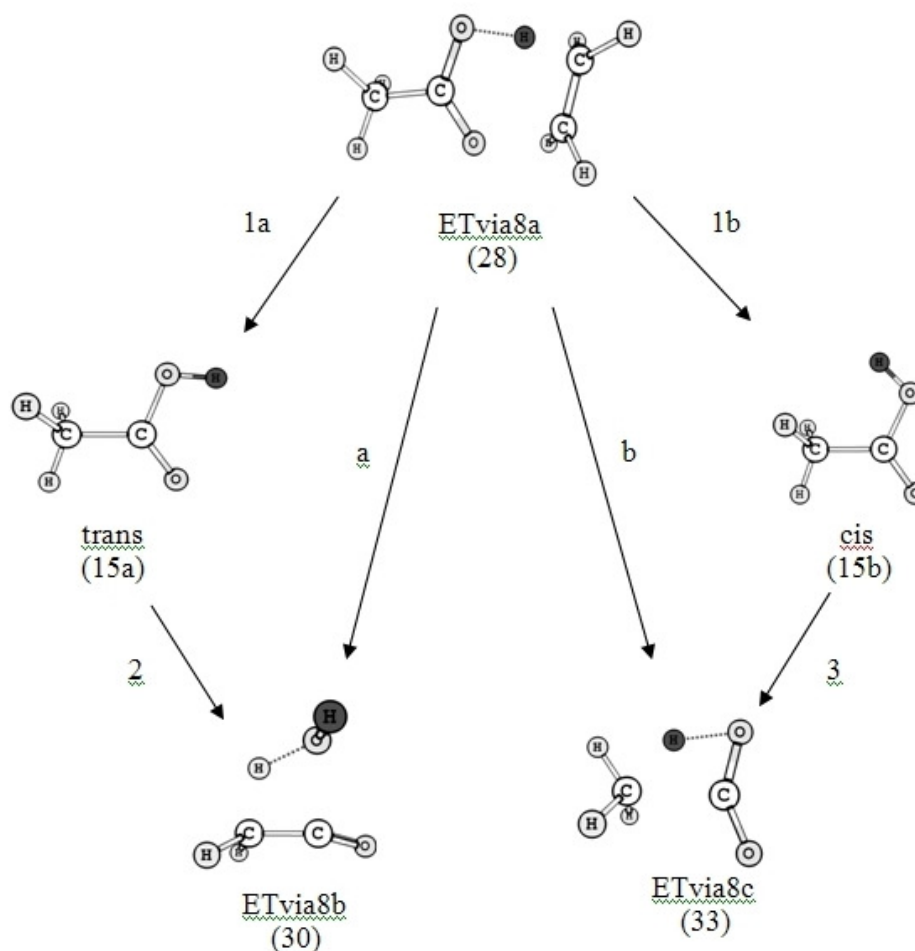


Figura 3.35. Geometrias dos estados de transição e confôrmeros do ácido acético para a reação de decomposição.

Quanto aos cálculos *ab initio* realizados anteriormente, Ruelle (50) estudou o efeito do uso de métodos de cálculo HF e MP e o uso de diferentes bases para determinar as barreiras de energia para as vias 8b e 8c. Utilizando o método MP2/6-31G para a obtenção de energia e HF/6-31G para a obtenção das estruturas, obteve que a diferença de energia entre as estruturas *trans* (15a) e *cis* (15b) é de 7,8 kcal mol⁻¹ em comparação com nossos valores de 5,2 kcal mol⁻¹. Utilizando o mesmo método e bases, Ruelle obteve as barreiras de energia, em relação a estrutura do ácido acético na forma *trans* (15a), nos valores de 77,8 kcal mol⁻¹ para a

formação do ETvia8b, em comparação com nosso valor de 75,0 kcal mol⁻¹, e o valor de 90,0 kcal mol⁻¹ em comparação com o nosso valor de 70,6 kcal mol⁻¹ para a formação de ETvia8c.

O valor de barreira de energia obtido por Ruelle(50) para esta última via é bem acima dos valores de energia de ativação determinados experimentalmente (70 kcal mol⁻¹ por Mackie e Doolan (95) e 65,5 kcal mol⁻¹ por Saito *et al.* (28)). Ruelle explica essa diferença pela existência de uma via alternativa de reação, onde o estado de transição da via de descarboxilação é formado com o auxílio de uma molécula de água. Esse estado de transição teria uma barreira de energia de 65,7 kcal mol⁻¹. Entretanto, nossos cálculos indicam que o valor obtido por Ruelle para a via de descarboxilação pode estar muito elevado por ter obtido a estrutura da molécula com método Hartree Fock, pois quando ele estima o valor que seria obtido com o uso do método MP2/631G(d,p) para a obtenção das estruturas e a metodologia e bases MP4SDTQ(FU)/6-31G(d,p) para as energias, obtém um valor mais baixo, de 77,30 kcal mol⁻¹.

Experimentalmente foi observado que a proporção relativa de ocorrência entre as vias 4 e 6aI é de 1,16, indicando que a via 6aI responde por quase metade dos produtos da dissociação do acetato de metila, ao contrario da relação entre as vias 8a e 11bI, para o acetato de etila, que foi de 33.5. Essa diferença de proporção entre as reações que ocorrem para cada acetato pode ser entendida em termos termodinâmicos através das diferenças de energias de barreira para as reações. Para o acetato de metila a barreira de energia para a via 4 é de 74,0 kcal mol⁻¹ enquanto que a entalpia de reação a 0K para a via 6aI é de 87,6 kcal mol⁻¹ (valores calculados com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p) e apresentados na Tabela 3.1), uma diferença de 14 kcal mol⁻¹. Já para o acetato de etila a via 8a ocorre com uma barreira de energia de 50 kcal mol⁻¹ enquanto a reação 11bI ocorre com entalpia de reação a 0K de 90 kcal mol⁻¹, uma diferença de 40 kcal mol⁻¹. A grande diferença de energia entre as barreiras de energia da via 8a em relação a via 11bI é um dos motivos porque a primeira via é

que predomina, já a diferença bem menor entre as vias 4 e 6aI para o acetato de etila é um dos motivos porque essas reações ocorrem quase na mesma proporção.

Além disso, a barreira de energia para a conversão do confômero mais estável (1a) para o de maior energia (1b), que sofre a dissociação pela via 6aI, é de $12,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, barreira esta que está abaixo do valor de $74,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a barreira de energia da via 4 e do valor de $87,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a entalpia a 0K da via 6aI, o que indica que ao fornecer energia suficiente para que a reação da via 4 ocorra também estamos fornecendo energia suficiente para a conversão entre os confômeros do acetato de metila. Também, para acetato de etila, a barreira de energia para a conversão entre os confômeros 1 e 3 é de $12,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ e é menor que a energia da barreira para a via 8a, de $49,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ portanto, ao fornecermos energia para que a reação 8a ocorra, também teremos fornecido energia para que a reação de interconversão entre os confômeros 1 e 3 ocorra. É importante observar, também, que as vias 4 e 8a só ocorrem a partir dos confômeros de menor energia, enquanto que essas vias não são acessíveis para os confômeros de maior energia (a estrutura destes confômeros afasta os átomos que participam das reações das vias 8a e 4), portanto, quando ocorre a formação dos confômeros de maior energia estes só podem sofrer a reação de dissociação das vias 6aI ou 11bI.

Os produtos da decomposição do acetoxil formado na via 6aI e 11bI, que ocorre através das vias 6aII e 11aII, também são observados devido a baixa barreira de energia para que as reações ocorram.

3.2.1 Aplicação do método de Forst

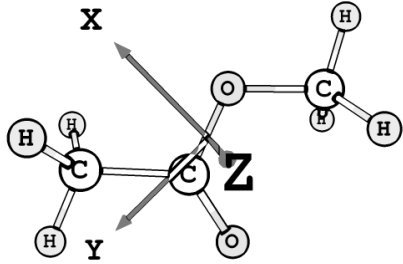
Ao calcularmos a variação da energia de Gibbs para obter o estado de transição das reações sem um máximo de energia, do tipo 2, com estado de transição livre, estamos considerando que a molécula possui apenas frequências harmônicas. Utilizando o método

desenvolvido por Forst podemos considerar que algumas frequências se transformam em rotações dos produtos durante a quebra da ligação. Os valores de constante microcanônica $k(E^*)$ e k_∞ e r_{\min} foram calculados com o método de Forst para as vias 6bI e 7, e comparados com os resultados obtidos através do cálculo de ΔG . As vias 6bI e 7 foram escolhidas por um dos eixos de rotação da molécula reagente coincidir, aproximadamente, com um eixo de rotação de um dos fragmentos, o que facilita a atribuição de rotações entre reagente e produtos.

3.2.1.1 Aplicação do método de Forst para a via 6bI

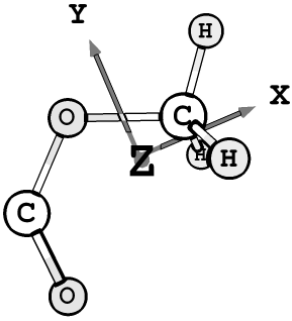
As Tabelas 3.8 a 3.10 contêm os dados necessários para o cálculo das funções de partição rotacionais para a molécula reagente e produtos. q_x , q_y e q_z são as funções de partição rotacionais para cada momento de inércia quando este predomina no eixo x, y ou z, respectivamente, de cada molécula. Assim, por exemplo, para o acetato de metila, q_x corresponde ao momento de inércia 2, q_y corresponde ao momento de inércia 1 e q_z corresponde ao momento de inércia 3.

Tabela 3.8 - Momentos de inércia para o acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)

	<p>Principal axes and moments of inertia in atomic units:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>176.45747</td> <td>428.71200</td> <td>582.64142</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>0.31885</td> <td>0.94780</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>0.94780</td> <td>-0.31885</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Z</td> <td>0.00000</td> <td>0.00000</td> <td>1.00000</td> </tr> </tbody> </table> <p>This molecule is an asymmetric top. Rotational symmetry number 1. Rotational temperatures (Kelvin) 0.49085 0.20203 0.14866 Rotational constants (GHZ): 10.22763 4.20968 3.09752</p>		1	2	3	EIGENVALUES --	176.45747	428.71200	582.64142	X	0.31885	0.94780	0.00000	Y	0.94780	-0.31885	0.00000	Z	0.00000	0.00000	1.00000
	1	2	3																		
EIGENVALUES --	176.45747	428.71200	582.64142																		
X	0.31885	0.94780	0.00000																		
Y	0.94780	-0.31885	0.00000																		
Z	0.00000	0.00000	1.00000																		
n° simetria = 1	$q_x = 38,416 \Rightarrow q_x / (k_B T)^{ra/2} = 2,6686 \text{ cm}^{1/2}$																				
n° simetria = 1	$q_y = 43,684 \Rightarrow q_{rm}(\text{para via7}) = q_y / (k_B T)^{ra/2} = 3,0346 \text{ cm}^{1/2}$																				
n° simetria = 1	$q_z = 79,377 \Rightarrow q_{rm}(\text{para via6bI}) = q_z / (k_B T)^{ra/2} = 5,5141 \text{ cm}^{1/2}$																				

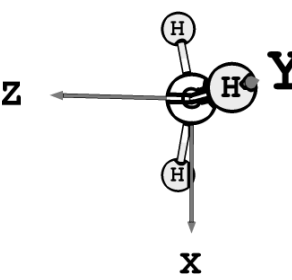
$$k_B = 0,695038424438 \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1}, ra=1$$

Tabela 3.9 - Momentos de inércia para o radical derivado do acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)

	<p>Principal axes and moments of inertia in atomic units:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>79.14003</td> <td>262.91448</td> <td>330.56845</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>0.80549</td> <td>-0.59261</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>0.59261</td> <td>0.80549</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Z</td> <td>0.00000</td> <td>0.00000</td> <td>1.00000</td> </tr> </tbody> </table> <p>This molecule is an asymmetric top. Rotational symmetry number 1. Rotational temperatures (Kelvin) 1.09444 0.32944 0.26201 Rotational constants (GHZ): 22.80440 6.86437 5.45951</p>		1	2	3	EIGENVALUES --	79.14003	262.91448	330.56845	X	0.80549	-0.59261	0.00000	Y	0.59261	0.80549	0.00000	Z	0.00000	0.00000	1.00000
	1	2	3																		
EIGENVALUES --	79.14003	262.91448	330.56845																		
X	0.80549	-0.59261	0.00000																		
Y	0.59261	0.80549	0.00000																		
Z	0.00000	0.00000	1.00000																		
n° simetria = 1	$q_x = 16,0522 \Rightarrow q_{rt1a} = q_x / (k_B T)^{ra/2} = 1,14657 \text{ cm}^{1/2}$																				
n° simetria = 1	$q_y = 30,084 \Rightarrow q_{rt1b} = q_y / (k_B T)^{rt1/2} = 2,0898 \text{ cm}^{1/2}$																				
n° simetria = 1	$q_z = 59,791 \Rightarrow q_{rt1c} = q_z / (k_B T)^{rt1/2} = 4,1535 \text{ cm}^{1/2}$																				

$$k_B = 0,695038424438 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}, rt1=2, ra=1$$

Tabela 3.10 - Momentos de inércia para o radical metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)

	<p>Principal axes and moments of inertia in atomic units:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>6.27575</td> <td>6.27575</td> <td>12.55151</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>-0.13542</td> <td>0.99079</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>0.99079</td> <td>0.13542</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Z</td> <td>0.00000</td> <td>0.00000</td> <td>1.00000</td> </tr> </tbody> </table> <p>This molecule is an oblate symmetric top. Rotational symmetry number 6. Rotational temperatures (Kelvin) 13.80134 13.80134 6.90067 Rotational constants (GHZ): 287.57362 287.57362 143.78681</p>		1	2	3	EIGENVALUES --	6.27575	6.27575	12.55151	X	-0.13542	0.99079	0.00000	Y	0.99079	0.13542	0.00000	Z	0.00000	0.00000	1.00000
	1	2	3																		
EIGENVALUES --	6.27575	6.27575	12.55151																		
X	-0.13542	0.99079	0.00000																		
Y	0.99079	0.13542	0.00000																		
Z	0.00000	0.00000	1.00000																		
n° simetria = 6	$q = 41,9478 \Rightarrow q_{rt2} = q / (k_B T)^{rt2/2} = 0,0140619 \text{ cm}^{3/2}$																				

$$k_B = 0,695038424438 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}, rt2=3$$

$$\text{Assim } q_{rt} = q_{rt1a} * q_{rt1b} * q_{rt1c} = 0,033694.$$

Cinco modos vibracionais do reagente se transformam em rotações nos produtos ($r_t=5$) e a rotação representada por q_z do reagente passa a ser a rotação representada por q_z do radical CO_2CH_3 ($r_a=1$), totalizando as seis rotações nos produtos.

A molécula é tratada como pseudodiatômica, ou seja, para cada comprimento de ligação em que foi feito o cálculo de otimização de geometria e frequências, também foi calculada a distância entre os dois centros de massa dos fragmentos que estão sendo formados. O valor de β calculado de acordo com a equação 2.100, foi de $1,475 \text{ \AA}^{-1}$, já o valor obtido a partir dos resultados de cálculo de estrutura eletrônica com CAS(2,2)MP2/6-

311++G(3df,p) foi de $2,286 \text{ \AA}^{-1}$. Com estes valores foi construído o gráfico apresentado na Figura 3.36.

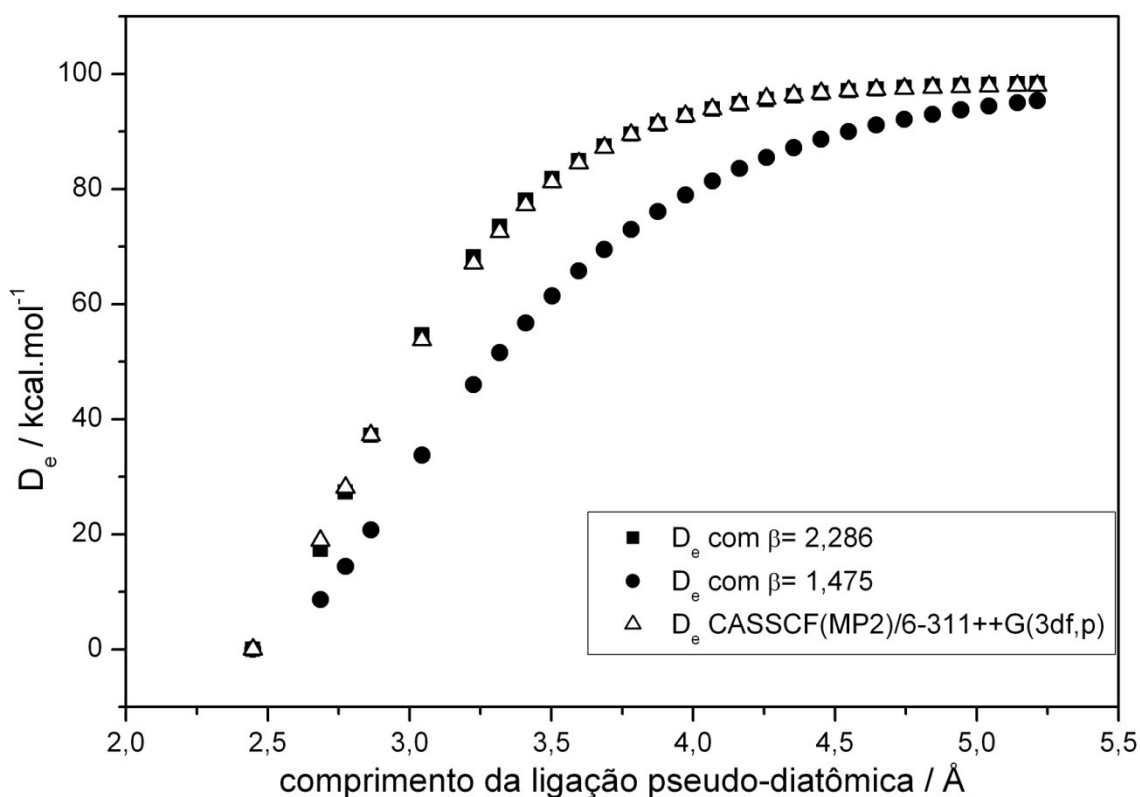


Figura 3.36. Energia para a via 6bI de acordo com o comprimento de ligação da molécula pseudodiatômica

O valor de β de $1,475 \text{ \AA}^{-1}$ leva a um valor de c , que é utilizado no cálculo da função $S(r)$ de acordo com a equação 2.102, de $0,516 \text{ \AA}^{-2}$, enquanto o valor de β de $2,286 \text{ \AA}^{-1}$ leva a um valor de c de $3,834 \text{ \AA}^{-2}$. Para verificar se estes valores estão de acordo com as alterações de frequências e rotações que ocorre na molécula em função do aumento no comprimento de ligação, foi realizado um cálculo de $S(r)$ a partir da variação da função de partição vibracional dos modos que são mantidos durante a quebra da ligação, ié. não se transformam em rotações nos produtos.

Na Tabela 3.11 é apresentada a variação das frequências de acordo com o comprimento de ligação e a Tabela 3.12 os valores da função de partição vibracional

referente a essas frequências e o valor de $S(r)$. A identificação dos modos de vibração foi feita através de uma programa para a visualização chamado Chemcraft (96). Este programa permite visualizar vetores que representam os movimentos dos átomos da molécula em cada modo vibracional. Assim para cada aumento no comprimento de ligação, é esperado que a mudança desses vetores seja pequena e, portanto, seja possível identificar qual frequência em um novo comprimento de ligação corresponde a uma frequência para a molécula calculada em um comprimento de ligação anterior. Entretanto, para comprimentos de ligação de valor maior, não foi possível fazer essa identificação para as frequências de valor mais baixo, mas como essas frequências não são utilizadas no cálculo das funções de partição da Tabela 3.12, esse fato não ocasionou problemas (essas são as frequências que se transformam em rotações nos produtos).

Os valores de $S(r)$ na Tabela 3.12 foram obtidos através da equação 3.1.

$$S(r) = \frac{q_{vr} - q_{vmax}}{q_{vmin} - q_{vmax}} \quad (3.1)$$

onde q_{vr} é o valor da função de partição para a molécula no comprimento de ligação r , q_{vmax} é o valor da função de partição obtida para a molécula no maior comprimento de ligação e q_{vmin} é o valor da função de partição obtida para a molécula no menor comprimento de ligação, neste caso, no comprimento de equilíbrio r_e .

Tabela 3.11 - Frequências vibracionais para a via 6bI obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) (continua)

r	C-C ^a	r diato. ^b	f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7 ^c	f8	f9	f10	f11	f12	f13	f14
1,5	2,45		85	159	188	300	443	657	675	934	1045	1149	1177	1289	1324	1404
1,9	2,69		53	155	201	286	368	602	133	839	917	1009	1083	1284	1288	1355
2,0	2,77		49	153	196	273	354	583	-194	830	879	957	1067	1283	1285	1349
2,2	2,86		36	148	183	238	336	544	-301	825	780	847	1046	1281	1269	1343
2,4	3,04		29	141	168	201	324	501	-315	819	676	732	1033	1279	1265	1339
2,5	3,23		30	136	161	182	320	480	-308	819	622	676	1031	1278	1266	1338
2,6	3,32		28	130	155	165	316	457	-295	820	567	621	1027	1277	1268	1337
2,7	3,41		18	123	150	148	313	434	-278	820	513	571	1024	1277	1271	1337
2,8	3,50		23	115	132	145	310	408	-258	814	462	526	1022	1276	1275	1338
2,9	3,60		11	106	142	118	307	379	-238	831	411	491	1021	1276	1278	1338
3,0	3,69		14	96	140	104	305	345	-217	831	365	464	1019	1275	1282	1339
3,1	3,78		19	86	138	91	301	309	-196	832	324	444	1018	1275	1284	1340
3,2	3,88		9	77	137	80	305	280	-176	833	275	432	1018	1275	1286	1341
3,3	3,97		8	68	135	69	303	242	-157	835	245	421	1017	1275	1288	1342
3,4	4,07		16	59	134	60	302	211	-139	835	214	414	1016	1275	1289	1342
3,5	4,16		3	52	134	52	301	183	-123	836	185	409	1016	1275	1290	1344
3,6	4,26		19	45	133	45	300	160	-108	837	162	405	1015	1275	1291	1343
3,7	4,35		16	38	132	39	299	138	-96	837	140	402	1016	1275	1292	1344
3,8	4,45		3	33	132	33	300	117	-84	838	121	400	1015	1275	1292	1345
4,5	4,55		19	8	133	3	299	39	-29	839	46	395	1014	1275	1294	1348
5,0	5,72				131		298			839		395	1014	1275	1294	1347
6,0	6,71				131		298			839		396	1014	1275	1294	1347
7,0	7,71				131		298			839		395	1014	1275	1294	1347
8,0	8,71				131		298			839		395	1014	1275	1294	1347
11,0	11,70				131		298			839		395	1014	1275	1294	1347

a: comprimento da ligação que está sendo rompida na molécula; b: comprimento da ligação na molécula representada como diatômica; c: frequência que representa a coordenada de reação. As frequências f1, f2, f4, f6 e f8 transformam-se em rotações

Tabela 3.11 - Frequências vibracionais para a via 6bI obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) (conclusão)

r	C-C ^a	r diato. ^b	f14	f15	f16	f17	f18	f19	f20	f21	f22	f23	f24	f25	f26	f27
1,5	2,45	1404	1514	1580	1590	1607	1608	1619	1974	3188	3200	3250	3273	3293	3294	
1,9	2,69	1355	1330	1566	1568	1599	1608	1617	1983	3207	3203	3319	3278	3300	3337	
2,0	2,77	1349	1285	1561	1563	1598	1608	1616	1989	3213	3204	3334	3279	3301	3349	
2,2	2,86	1343	1177	1551	1553	1596	1608	1615	1997	3223	3205	3362	3281	3304	3371	
2,4	3,04	1339	1068	1543	1544	1595	1607	1615	2008	3232	3205	3383	3283	3306	3389	
2,5	3,23	1338	1010	1540	1541	1595	1607	1614	2015	3234	3206	3390	3284	3307	3396	
2,6	3,32	1337	953	1537	1538	1595	1607	1614	2020	3237	3206	3396	3285	3308	3401	
2,7	3,41	1337	893	1534	1535	1594	1607	1614	2024	3239	3206	3402	3285	3309	3407	
2,8	3,50	1338	843	1531	1533	1594	1607	1613	2029	3240	3207	3405	3286	3310	3410	
2,9	3,60	1338	766	1530	1530	1594	1607	1613	2030	3242	3207	3411	3286	3311	3412	
3,0	3,69	1339	710	1529	1528	1594	1607	1613	2033	3243	3207	3414	3287	3312	3414	
3,1	3,78	1340	647	1527	1526	1594	1607	1613	2036	3244	3207	3415	3287	3312	3418	
3,2	3,88	1341	589	1526	1525	1594	1607	1612	2037	3246	3207	3419	3287	3312	3419	
3,3	3,97	1342	531	1524	1524	1595	1607	1613	2038	3247	3207	3421	3287	3313	3421	
3,4	4,07	1342	477	1523	1523	1594	1607	1612	2039	3247	3208	3423	3288	3313	3422	
3,5	4,16	1344	423	1523	1522	1595	1607	1612	2039	3248	3208	3424	3288	3313	3425	
3,6	4,26	1343	378	1522	1522	1594	1607	1612	2040	3249	3208	3426	3288	3314	3425	
3,7	4,35	1344	326	1522	1521	1595	1607	1612	2040	3250	3208	3426	3288	3314	3426	
3,8	4,45	1345	279	1521	1521	1595	1607	1612	2040	3250	3208	3429	3288	3314	3427	
4,5	4,55	1348	213	1520	1521	1595	1607	1612	2041	3250	3208	3428	3289	3315	3426	
5,0	5,72	1347	192	1520	1521	1595	1607	1612	2042	3250	3208	3428	3289	3315	3427	
6,0	6,71	1347	189	1520	1520	1595	1607	1612	2042	3250	3208	3428	3289	3315	3427	
7,0	7,71	1347	188	1520	1520	1595	1607	1612	2042	3250	3208	3428	3289	3315	3427	
8,0	8,71	1347	185	1520	1520	1595	1607	1612	2042	3250	3208	3428	3289	3315	3427	
11,0	11,70	1347	188	1521	1519	1595	1607	1612	2042	3250	3208	3428	3289	3315	3427	

a: comprimento da ligação que está sendo rompida na molécula; b: comprimento da ligação na molécula representada como diatômica.

Tabela 3.12 - Funções de partição vibracionais calculadas a partir dos dados da Tabela 3.11 e S(r) calculado a partir das funções de partição, q_v .

T r diato. ^a	298K		500K		1000K		1500K		2000K	
	q_v	S(r)	q_v	S(r)	q_v	S(r)	q_v	S(r)	q_v	S(r)
2,45	1,952	1,000	4,373	1,000	63,30	1,000	1178,0	1,000	19116	1,000
2,69	2,020	0,982	4,920	0,974	84,28	0,977	1719,8	0,979	29442	0,981
2,77	2,086	0,964	5,212	0,961	93,21	0,967	1944,2	0,971	33699	0,973
2,86	2,246	0,922	5,914	0,928	115,55	0,942	2520,4	0,949	44802	0,953
3,04	2,441	0,870	6,808	0,886	145,52	0,908	3315,1	0,919	60373	0,925
3,23	2,553	0,840	7,341	0,861	164,17	0,888	3819,3	0,900	70370	0,907
3,32	2,675	0,808	7,945	0,833	185,96	0,863	4417,3	0,877	82321	0,885
3,41	2,798	0,775	8,592	0,803	210,41	0,836	5100,7	0,851	96116	0,860
3,50	3,139	0,684	10,070	0,734	259,62	0,781	6431,8	0,801	122626	0,812
3,60	3,052	0,707	9,997	0,737	266,12	0,774	6690,3	0,791	128585	0,801
3,69	3,170	0,676	10,689	0,705	295,02	0,742	7532,3	0,759	145978	0,769
3,78	3,297	0,642	11,464	0,669	328,38	0,705	8516,2	0,722	166435	0,732
3,88	3,368	0,623	11,984	0,645	353,22	0,677	9271,3	0,694	182364	0,703
3,97	3,499	0,588	12,814	0,606	390,22	0,636	10379,1	0,652	205593	0,661
4,07	3,637	0,551	13,695	0,565	430,02	0,592	11579,1	0,606	230861	0,615
4,16	3,789	0,511	14,675	0,519	474,39	0,542	12919,7	0,555	259126	0,563
4,26	3,961	0,465	15,748	0,469	522,80	0,488	14386,2	0,500	290105	0,507
4,35	4,226	0,394	17,339	0,395	593,24	0,410	16510,3	0,420	334901	0,425
4,45	4,533	0,312	19,159	0,310	673,63	0,320	18938,0	0,328	386150	0,332
4,55	5,233	0,126	23,179	0,122	849,12	0,125	24228,2	0,127	497786	0,129
5,72	5,648	0,015	25,467	0,015	947,00	0,016	27163,9	0,016	559598	0,017
6,71	5,689	0,005	25,692	0,005	956,70	0,005	27455,9	0,005	565752	0,005
7,71	5,713	-0,002	25,833	-0,002	962,98	-0,002	27647,6	-0,002	569825	-0,002
8,71	5,758	-0,014	26,080	-0,014	973,59	-0,014	27966,1	-0,014	576532	-0,014
11,70	5,706	0,000	25,791		961,18		27593,2		568677	

a: comprimento da ligação na molécula representada como diatômica.

A partir dos dados da Tabela 3.12 foi obtida a equação 3.2 para $S(r)$ a 298K:

$$S(r) = -0,00997 + \left(\frac{1,01942 + 0,00997}{1 + 10^{-0,83925(4,06625-r)}} \right) \quad (3.2)$$

A equação 3.2 gera, em valores de comprimento de ligação, r , altos, valores próximos de zero porém negativos e estes valores foram substituídos por 0.

A Figura 3.37 apresenta o valor de $S(r)$ utilizando a equação 3.2 e 2.102. Os valores de $S(r)$ obtidos a partir da equação gaussiana 2.102 apresentam um desvio maior que os valores obtidos a partir da equação 3.2, por isso, os valores de $S(r)$ obtidos com a equação 3.2 foram utilizados nos cálculos das constantes de velocidade.

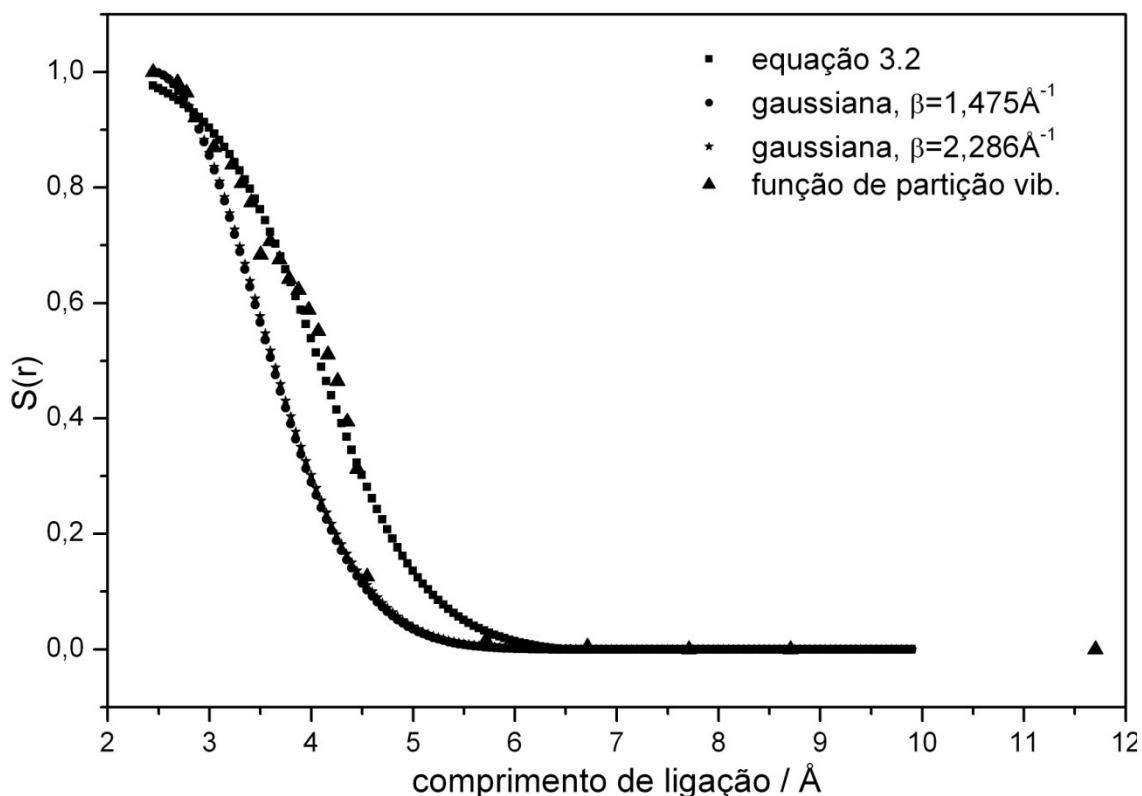


Figura 3.37. Comparação entre $S(r)$ obtido a partir da equação 2.102 e 3.2 com valores obtidos através das funções de partição vibracional.

Um resumo dos dados necessários para os cálculos de $k(E^*)$ e r_{\min} é apresentado na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 -Dados para cálculo variacional da via 6bI

r_a	1
r_t	5
q_{rm}	$5,5141 \text{ cm}^{-1/2}$
q_{rp}	$4,1535 \text{ cm}^{-1/2}$
q_{rt}	$0,033694 \text{ cm}^{-5/2}$
E_{\min}	390 kJ mol^{-1}
E_{\max}	1080 kJ mol^{-1}
ΔE	10 kJ mol^{-1}
D_e	$412,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
β	$2,286 \text{ \AA}^{-1}$
r_e	$2,48 \text{ \AA}$
Δr	0,05
J_{\max}	250
B	$0,0028093 \text{ kJ mol}^{-1}$
EPZ_r^a	$237,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
EPZ_p^a	$210,61 \text{ kJ mol}^{-1}$
Frequência da coordenada de reação	650 cm^{-1}
número de Sr calculados	150
Frequências do reagente ^a	56; 159; 184; 291; 428; 611; 868; 998; 1069; 1095; 1189; 1217; 1289; 1409; 1481; 1486; 1488; 1502; 1514; 1798; 3094; 3096; 3183; 3188; 3220; 3221
Frequências dos produtos ^a	489; 1437; 1437; 3178; 3372; 3372; 130; 281; 387; 760; 940; 1171; 1172; 1214; 1469; 1503; 1508; 1845; 3102; 3203; 3238

a: resultados obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)

Os valores de $k(E^*)$ calculados para a via 6bI utilizando o método de Forst são apresentados na Figura 3.38, juntamente com os dados obtidos anteriormente, com o estado de transição determinado com o uso de ΔG .

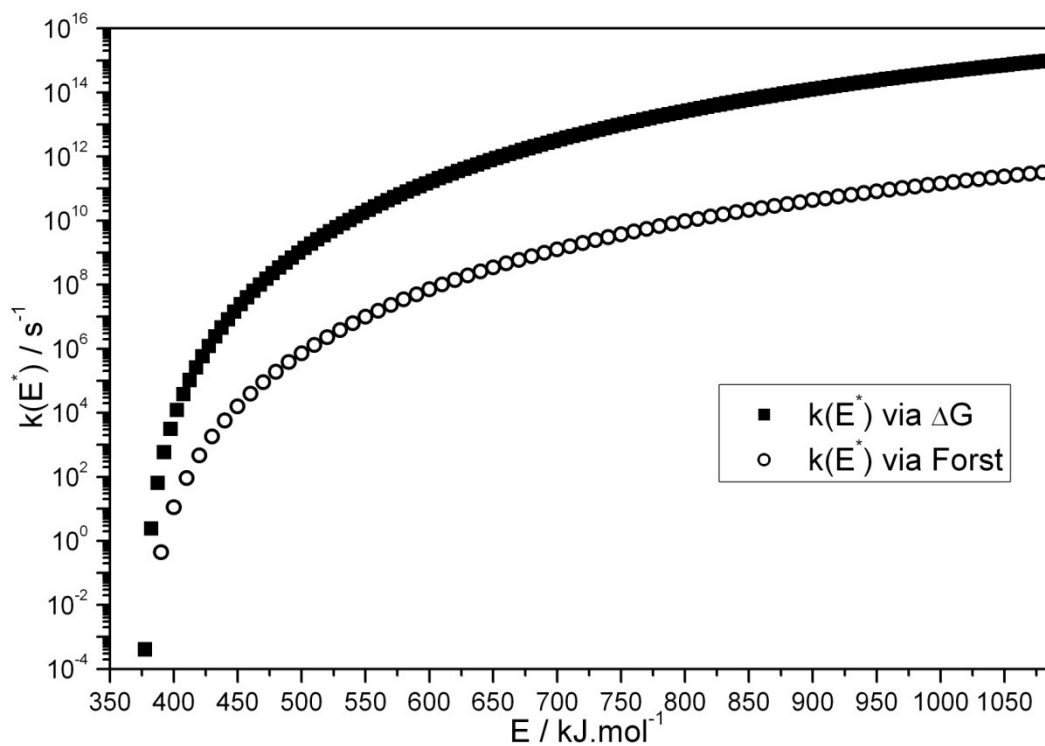


Figura 3.38. $k(E^*)$ calculados para a via 6bI utilizando o método de Forst e ΔG .

Como pode ser observado na Figura 3.38, os valores de constante obtidos com o método de Forst são menores que os obtidos utilizando o estado de transição determinado com ΔG .

3.2.1.2 Aplicação do método de Forst para a via 7

Nas Tabelas 3.8, 3.14 e 3.15 são apresentados os dados necessários para o cálculo das funções de partição rotacionais para a molécula reagente e produtos da via 7.

Tabela 3.14 - Momentos de inércia para o radical derivado do acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)

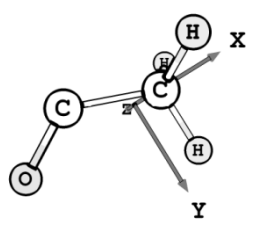
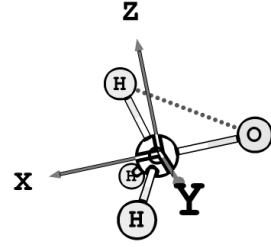
	Principal axes and moments of inertia in atomic units:																			
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>21.43217</td> <td>180.55620</td> <td>190.84603</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>0.99994</td> <td>0.01089</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>-0.01089</td> <td>0.99994</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Z</td> <td>0.00000</td> <td>0.00000</td> <td>1.00000</td> </tr> </tbody> </table> <p>This molecule is an asymmetric top. Rotational symmetry number 1. Rotational temperatures (Kelvin) 4.04130 0.47971 0.45384 Rotational constants (GHZ): 84.20712 9.99545 9.45653</p>		1	2	3	EIGENVALUES --	21.43217	180.55620	190.84603	X	0.99994	0.01089	0.00000	Y	-0.01089	0.99994	0.00000	Z	0.00000	0.00000
	1	2	3																	
EIGENVALUES --	21.43217	180.55620	190.84603																	
X	0.99994	0.01089	0.00000																	
Y	-0.01089	0.99994	0.00000																	
Z	0.00000	0.00000	1.00000																	
n° simetria = 1	$q_y = 44,188 \Rightarrow q_{rp} = q_y / (k_B T)^{ra/2} = 3,0696$																			
n° simetria = 1	$q_{xz} = 220,15 \Rightarrow q_{rt1} = q_{xz} / (k_B T)^{rt1/2} = 1,0624$																			
$k_B = 0,695038424438 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $rt1=2$, $ra=1$																				

Tabela 3.15 - Momentos de inércia para radical derivado do acetato de metila obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)

	Principal axes and moments of inertia in atomic units:																			
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EIGENVALUES --</td> <td>11.44105</td> <td>64.66375</td> <td>65.01336</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>1.00000</td> <td>0.00000</td> <td>-0.00010</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>0.00000</td> <td>1.00000</td> <td>0.00000</td> </tr> <tr> <td>Z</td> <td>0.00010</td> <td>0.00000</td> <td>1.00000</td> </tr> </tbody> </table> <p>This molecule is an asymmetric top. Rotational symmetry number 1. Rotational temperatures (Kelvin) 7.57044 1.33945 1.33225 Rotational constants (GHZ): 157.74259 27.90963 27.75954</p>		1	2	3	EIGENVALUES --	11.44105	64.66375	65.01336	X	1.00000	0.00000	-0.00010	Y	0.00000	1.00000	0.00000	Z	0.00010	0.00000
	1	2	3																	
EIGENVALUES --	11.44105	64.66375	65.01336																	
X	1.00000	0.00000	-0.00010																	
Y	0.00000	1.00000	0.00000																	
Z	0.00010	0.00000	1.00000																	
n° simetria = 1	$q = 2482,62 \Rightarrow q_{rt2} = q / (k_B T)^{rt2/2} = 0,832233$																			
$k_B = 0,695038424438 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $rt2= 3$																				

assim $q_{rt} = q_{rt1} * q_{rt2} = 0,88415$.

Do mesmo modo que para a via 6bI, cinco modos vibracionais do reagente se transformam em rotações nos produtos ($r_t=5$) e a rotação representada por q_y do reagente passa a ser a rotação representada por q_y do radical COCH_3 ($r_a=1$), totalizando as seis rotações nos produtos.

O valor de β calculado de acordo com a equação 2.100, foi de $2,353 \text{ \AA}^{-1}$, já o valor obtido a partir dos resultados de cálculo de estrutura eletrônica com CAS(2,2)MP2/6-311++G(3df,p) foi de $3,029 \text{ \AA}^{-1}$. Com estes valores foi construído o gráfico apresentado na Figura 3.39.

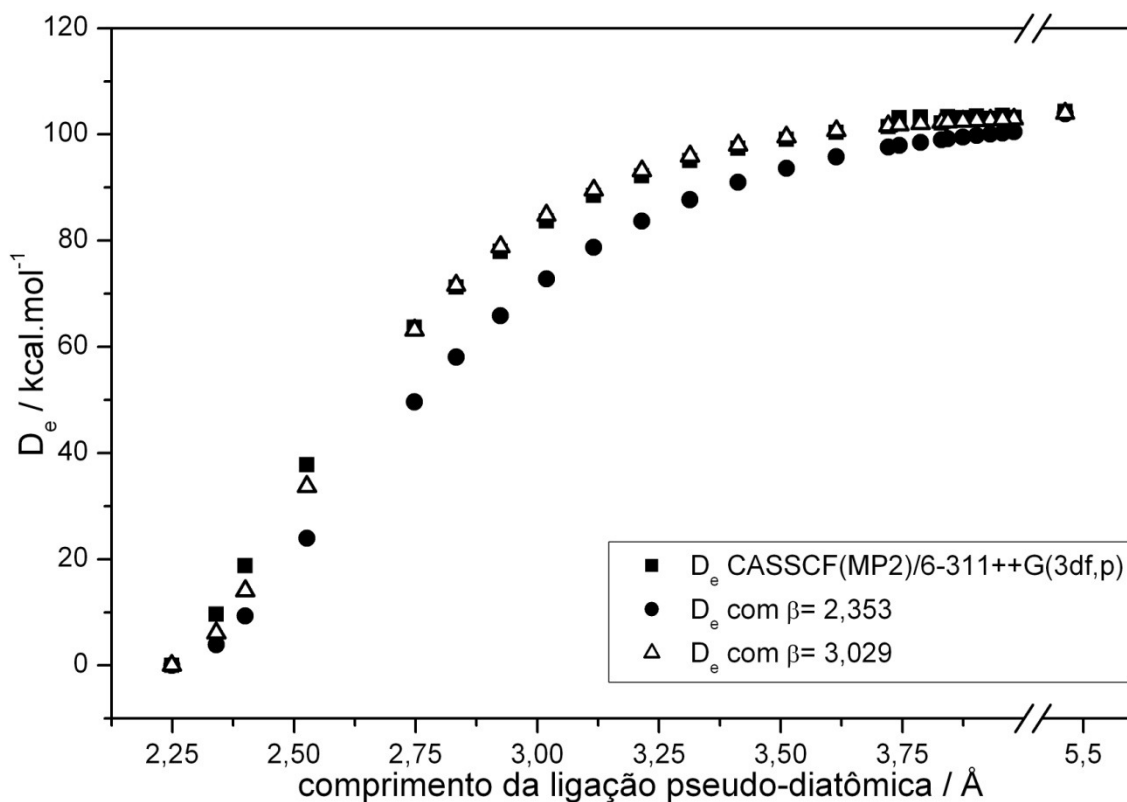


Figura 3.39. Variação de energia para a via 7 de acordo com o comprimento de reação da molécula pseudodiatômica.

O valor de β de $2,353 \text{ \AA}^{-1}$ leva a um valor de c , que é utilizado no cálculo da função $S(r)$ de acordo com a equação 2.102, de $11,820 \text{ \AA}^{-2}$, enquanto o valor de β de $3,029 \text{ \AA}^{-1}$ leva a um valor de c de $77,853 \text{ \AA}^{-2}$. A Tabela 3.16 contém a variação das frequências de acordo com o comprimento de ligação e a Tabela 3.17 contém os valores da função de partição vibracional referente a essas frequências e os valores de $S(r)$.

As classificação das frequências na Tabela 3.16 assim como os cálculos das funções de partição e $S(r)$ na Tabela 3.17 foram feitos utilizando a mesma metodologia empregada na via 6bI.

Tabela 3.16 - Frequências vibracionais para a via 7 obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) (continua)

r	C-C ^a	r	diato. ^b	f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7	f8 ^c	f9	f10	f11	f12	f13	f14
1,3411		2,25		92	160	188	302	452	657	688	908	1068	1164	1189	1287	1324	1368
1,5		2,34		113	141	191	280	419	642	663	573	1054	1155	1173	1286	1312	1228
1,6		2,40		117	131	186	256	442	620	638	300	1041	1148	1164	1285	1303	1213
1,8		2,53		98	134	173	233	386	567	592	-262	1015	1134	1156	1282	1287	1196
2		2,67		79	136	164	194	345	512	554	-308	992	1121	1153	1279	1275	1180
2,1		2,75		74	134	161	175	326	482	541	-311	984	1113	1152	1277	1269	1173
2,2		2,83		71	131	160	157	306	448	532	-310	977	1104	1147	1275	1263	1169
2,3		2,92		68	126	158	138	285	411	526	-301	970	1094	1141	1273	1256	1170
2,4		3,02		64	121	155	121	262	371	522	-284	964	1084	1133	1271	1248	1171
2,5		3,12		60	116	150	104	238	331	520	-260	959	1075	1126	1267	1240	1172
2,6		3,21		56	110	143	89	213	293	518	-233	953	1067	1120	1262	1233	1172
2,7		3,31		52	103	135	74	190	257	517	-206	949	1060	1116	1254	1226	1171
2,8		3,41		48	95	127	61	168	226	516	-180	945	1055	1112	1242	1220	1170
2,9		3,51		44	86	119	50	147	200	515	-156	943	1052	1109	1228	1216	1170
3		3,61		41	75	112	39	128	179	515	-135	940	1049	1107	1208	1213	1169
3,1		3,72		38	63	105	33	110	162	515	-116	938	1046	1105	1183	1210	1168
3,2		3,83		34	53	96	31	95	150	515	-98	937	1045	1103	1152	1208	1168
3,3		3,93		31	44	87	32	81	143	515	-83	936	1044	1102	1114	1206	1167
3,35		3,98					28		139	515	-77	935	1043	1101	1097	1206	1167
3,4		4,03		22	38	76	34	70	139	515	-68	934	1043	1101	1069	1205	1167
3,5		4,08		9	33	67	47	54	134	515	-63	933	1044	1101	965	1204	1167
3,6		3,74							128	515		932	1041	1099	846	1202	1167
3,7		3,79							126	515	24	932	1041	1101	837	1203	1167
3,8		3,84							124	516		931	1040	1097	841	1201	1166
3,9		3,90							123	516		931	1039	1100	834	1203	1166
4		3,96							121	516		930	1038	1099	825	1202	1166

Tabela 3.16: - Frequências vibracionais para a via 7 obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) (continuação)

r	C-C ^a	r diato. ^b	f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7	f8 ^c	f9	f10	f11	f12	f13	f14
4,1		3,87						127	518		931	1042	1100	909	1203	1169
6		5,41						130	515		931	1040	1095	868	1200	1166
7		6,33						128	515		931	1040	1096	805	1200	1165
8		7,31						128	515		930	1040	1099	792	1202	1164
9		8,28						129	515		930	1040	1099	781	1202	1164
10		9,33						127	515		930	1040	1099	782	1202	1164

a: comprimento da ligação que está sendo rompida na molécula; b: comprimento da ligação na molécula representada como diatômica; c: frequência que representa a coordenada de reação. As frequências f1, f2, f3, f4 e f5 transformam-se em rotações

Tabela 3.16: - Frequências vibracionais para a via 7 obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) (continuação)

r	C-C ^a	r diato. ^b	f15	f16	f17	f18	f19	f20	f21	f22	f23	f24	f25	f26	f27
1,3411		2,25	1531	1582	1592	1603	1608	1620	1982	3189	3199	3249	3271	3292	3295
1,5		2,34	1526	1580	1586	1596	1607	1624	2057	3196	3180	3262	3243	3266	3293
1,6		2,40	1524	1578	1582	1593	1606	1625	2093	3198	3168	3268	3227	3250	3292
1,8		2,53	1518	1575	1575	1587	1601	1626	2144	3198	3148	3277	3201	3220	3289
2		2,67	1511	1571	1570	1580	1595	1625	2164	3193	3137	3281	3190	3200	3284
2,1		2,75	1507	1570	1568	1577	1592	1626	2163	3190	3135	3281	3191	3194	3281
2,2		2,83	1504	1569	1568	1574	1588	1626	2158	3187	3137	3277	3197	3194	3279
2,3		2,92	1501	1569	1568	1571	1584	1626	2151	3184	3139	3277	3205	3196	3274
2,4		3,02	1499	1570	1568	1569	1580	1627	2144	3181	3142	3274	3212	3200	3271
2,5		3,12	1497	1570	1569	1568	1576	1628	2139	3179	3144	3271	3218	3203	3268
2,6		3,21	1496	1570	1567	1566	1573	1629	2134	3178	3146	3269	3222	3206	3266
2,7		3,31	1495	1570	1570	1565	1571	1630	2131	3177	3148	3267	3225	3208	3265
2,8		3,41	1494	1571	1570	1564	1569	1630	2129	3176	3148	3265	3226	3210	3264
2,9		3,51	1494	1571	1567	1562	1571	1630	2127	3175	3149	3264	3227	3211	3263
3		3,61	1493	1571	1565	1561	1571	1631	2126	3175	3149	3263	3227	3212	3262
3,1		3,72	1493	1571	1564	1560	1571	1631	2126	3175	3149	3263	3227	3212	3262
3,2		3,83	1493	1570	1563	1559	1571	1631	2126	3175	3150	3263	3226	3213	3262

Tabela 3.16: - Frequências vibracionais para a via 7 obtidas com CASSCF(2,2)/6-311++G(3df,p) (conclusão)

r	C-C ^a	r diato. ^b	f15	f16	f17	f18	f19	f20	f21	f22	f23	f24	f25	f26	f27
3,3	3,93	1493	1570	1562	1559	1571	1631	2125	3175	3149	3263	3226	3213	3262	
3,35	3,98	1493	1570	1562	1558	1572	1631	2126	3175	3149	3263	3226	3213	3262	
3,4	4,03	1493	1570	1562	1558	1571	1631	2125	3175	3149	3263	3225	3213	3262	
3,5	4,08	1492	1574	1561	1557	1572	1631	2124	3174	3149	3267	3226	3214	3257	
3,6	3,74	1491	1575	1561	1558	1572	1631	2121	3175	3150	3264	3232	3213	3260	
3,7	3,79	1491	1571	1562	1557	1575	1631	2121	3175	3150	3260	3232	3213	3264	
3,8	3,84	1492	1570	1561	1558	1576	1632	2121	3175	3150	3260	3231	3213	3264	
3,9	3,90	1492	1570	1562	1557	1576	1631	2121	3175	3149	3259	3230	3213	3265	
4	3,96	1492	1569	1561	1558	1576	1632	2121	3175	3149	3258	3230	3213	3265	
4,1	3,87	1494	1572	1566	1556	1576	1630	2121	3175	3148	3255	3225	3215	3266	
6	5,41	1492	1572	1563	1557	1573	1630	2124	3174	3147	3258	3222	3214	3261	
7	6,33	1491	1572	1559	1554	1574	1630	2126	3174	3148	3258	3216	3219	3260	
8	7,31	1491	1572	1560	1554	1574	1630	2127	3174	3147	3258	3213	3217	3260	
9	8,28	1491	1572	1560	1555	1574	1630	2125	3174	3147	3258	3212	3218	3260	
10	9,33	1491	1572	1560	1555	1574	1630	2128	3174	3147	3257	3213	3218	3260	

a: comprimento da ligação que está sendo rompida na molécula; b: comprimento da ligação na molécula representada como diatômica.

Tabela 3.17 - Funções de partição calculadas a partir dos dados da Tabela 3.16 e S(r) calculado a partir das funções de partição q_v (continua)

r	298K		500K		1000K		1500K		2000K	
	diato. ^b	q _v	S(r)	q _v	S(r)	q _v	S(r)	q _v	S(r)	q _v
2,25	1,106	1,000	1,754	1,000	17,242	1,000	273,11	1,000	4062,1	1,000
2,34	1,117	0,992	1,817	0,987	18,812	0,985	306,82	0,986	4645,0	0,986
2,40	1,130	0,982	1,874	0,974	20,015	0,973	331,48	0,975	5063,6	0,977
2,53	1,164	0,959	2,012	0,944	22,879	0,946	390,76	0,950	6078,2	0,953
2,67	1,206	0,929	2,175	0,909	26,308	0,913	463,19	0,920	7334,6	0,924
2,75	1,230	0,912	2,267	0,890	28,233	0,894	504,30	0,902	8053,0	0,907
2,83	1,260	0,891	2,374	0,867	30,478	0,873	552,31	0,882	8893,1	0,888

Tabela 3.17: - Funções de partição calculadas a partir dos dados da Tabela 3.16 e S(r) calculado a partir das funções de partição q_v (conclusão)

r	T diato. ^b	298K		500K		1000K		1500K		2000K	
		q_v	S(r)	q_v	S(r)	q_v	S(r)	q_v	S(r)	q_v	S(r)
2,92	1,297	0,864	2,502	0,839	33,125	0,847	608,87	0,858	9882,9	0,865	
3,02	1,346	0,830	2,665	0,804	36,418	0,816	679,12	0,828	11112,5	0,836	
3,12	1,408	0,786	2,863	0,761	40,366	0,778	763,22	0,793	12585,3	0,802	
3,21	1,486	0,730	3,106	0,709	45,146	0,732	865,19	0,749	14373,8	0,760	
3,31	1,585	0,661	3,400	0,646	50,887	0,677	987,49	0,698	16519,3	0,710	
3,41	1,698	0,581	3,734	0,574	57,404	0,614	1127,13	0,639	18979,4	0,653	
3,51	1,823	0,492	4,095	0,497	64,403	0,547	1277,07	0,575	21622,4	0,592	
3,61	1,952	0,401	4,467	0,416	71,739	0,476	1436,01	0,508	24443,1	0,526	
3,72	2,083	0,308	4,846	0,335	79,319	0,403	1601,89	0,438	27404,0	0,457	
3,83	2,195	0,229	5,171	0,265	86,066	0,338	1752,12	0,374	30112,1	0,395	
3,93	2,271	0,175	5,402	0,216	91,273	0,288	1872,79	0,323	32335,1	0,343	
3,98	2,317	0,142	5,542	0,185	94,342	0,259	1942,85	0,294	33614,9	0,313	
4,03	2,319	0,141	5,565	0,180	95,463	0,248	1974,73	0,280	34258,7	0,298	
4,08	2,389	0,091	5,833	0,123	103,258	0,173	2171,37	0,197	38033,0	0,210	
3,74	2,488	0,021	6,232	0,037	115,125	0,059	2472,31	0,070	43825,2	0,076	
3,79	2,518	0,000	6,328	0,016	117,329	0,038	2523,69	0,048	44775,5	0,054	
3,84	2,546	-0,020	6,407	-0,001	118,969	0,022	2560,74	0,032	45451,3	0,038	
3,90	2,563	-0,032	6,461	-0,012	120,233	0,010	2590,51	0,020	46005,9	0,025	
3,96	2,596	-0,055	6,571	-0,036	122,940	-0,016	2655,55	-0,008	47228,9	-0,003	
3,87	2,487	0,022	6,156	0,053	111,192	0,097	2361,21	0,117	41590,8	0,128	
5,41	2,457	0,044	6,124	0,060	112,441	0,085	2409,18	0,096	42663,4	0,103	
6,33	2,498	0,014	6,317	0,019	118,687	0,025	2571,93	0,027	45840,7	0,029	
7,31	2,501	0,012	6,342	0,013	119,596	0,016	2596,21	0,017	46321,9	0,018	
8,28	2,490	0,020	6,324	0,017	119,646	0,015	2601,57	0,015	46462,1	0,015	
9,33	2,518	3,46E-15	6,404	0,000	121,251	-1,9E-15	2636,65	-7,7E-16	47087,2	0,000	

a: comprimento da ligação na molécula representada como diatômica.

A partir dos dados da Tabela 3.17 foi obtida a equação 3.3 para $S(r)$ a 298K:

$$S(r) = -0,00314 + \left(\frac{0,99338 + 0,00314}{1 + 10^{-1,52112(3,49942-r)}} \right) \quad (3.3)$$

A Figura 3.40 apresenta o valor de $S(r)$ utilizando a equação 3.3 e 2.102. Como podemos ver há uma grande diferença entre as curvas obtidas com a equação 2.102 e os valores de $S(r)$ obtidos a partir das funções de partição vibracional. Por isso os valores de $S(r)$ obtidos com a equação 3.3 foram utilizados nos cálculos das constantes de velocidade.

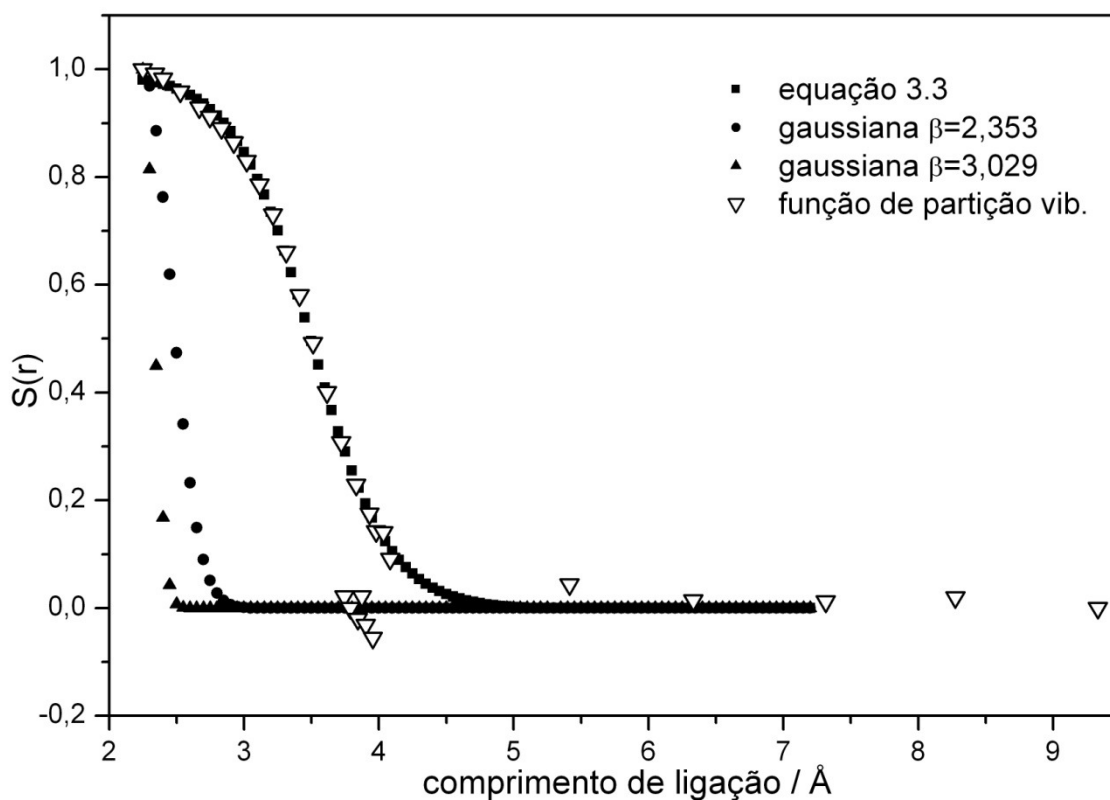


Figura 3.40. Comparação entre $S(r)$ obtido a partir da equação 2.102 e 3.3 com valores obtidos através das funções de partição vibracional.

Um resumo dos dados necessários para os cálculos de $k(E^*)$ e r_{\min} é apresentado na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 - Dados para cálculo variacional da via7

r_a	1
r_t	5
q_{rm}	$3,0346 \text{ cm}^{-1/2}$
q_{rp}	$3,0696 \text{ cm}^{-1/2}$
q_{rt}	$0,88415 \text{ cm}^{-5/2}$
E_{\min}	$410,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
E_{\max}	550 kJ mol^{-1}
ΔE	$0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$
D_e	$435,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
β	$3,030 \text{ \AA}^{-1}$
r_e	$2,25 \text{ \AA}$
Δr	0,05
J_{\max}	280
B	$2,2127 \text{E-3 kJ mol}^{-1}$
EPZ_r^a	$237,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
EPZ_p^a	$213,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
Frequência da coordenada de reação	868 cm^{-1}
número de Sr calculados	100
Frequências do reagente ^a	56; 159; 184; 291; 428; 611; 650; 998; 1069; 1095; 1189; 1217; 1289; 1409; 1481; 1486; 1488; 1502; 1514; 1798; 3094; 3096; 3183; 3188; 3220; 3221
Frequências dos produtos ^a	109; 470; 887; 964; 1066; 1367; 1470; 1474; 1928; 3074; 3184; 3189; 808; 971; 1135; 1411; 1428; 1535; 3004; 3089; 3131

a: resultados obtidos com MP2/6-311++G(3df,p)

Os valores de $k(E^*)$ calculados para a via 7 utilizando o método de Forst são apresentados na Figura 3.41, juntamente com os dados obtidos anteriormente, com o estado de transição determinado com o uso de ΔG .

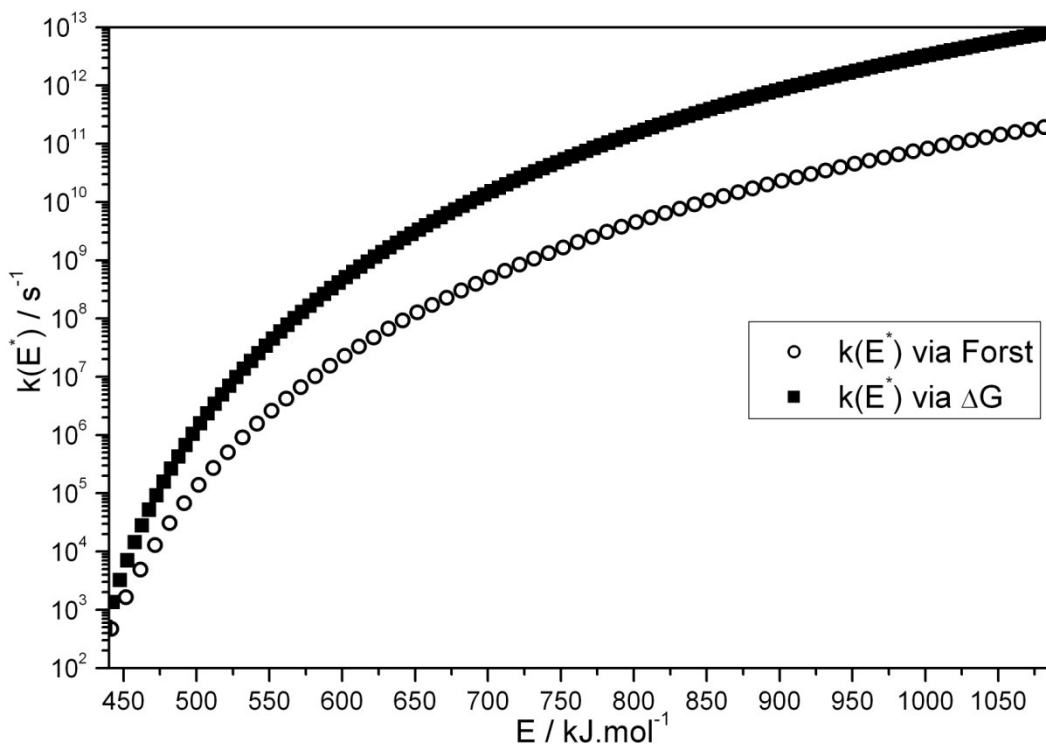


Figura 3.41. $k(E^*)$ calculados para a via 7 utilizando o método de Forst e ΔG .

Como pode ser visto na Figura 3.41 os valores de constante para a via 7 obtidos com o método de Forst são menores que aqueles determinados utilizando o estado de transição obtido com ΔG , como observado com a via 6bI.

A Tabela 3.19 contém os valores de comprimento de ligação para os estados de transição das vias 6bI e 7 de acordo com o método utilizado (equações 2.85 ou 2.93).

Tabela 3.19 - Comprimentos de ligação onde foi determinada a estrutura do estado de transição a 298K, no valor máximo de ΔG ou utilizando o método de Forst

Via	ΔG		Forst
	r C-C ^a	r diato. ^b	r diato. ^b
6bI	3,90	4,65	4,38
7	3,30	3,93	3,59

a: comprimento da ligação que esta sendo rompida na molécula;

b: comprimento da ligação na molécula representada como diatômica

3.3 Conclusões

Foi possível calcular as barreiras de energia para as reações dos acetatos de metila e etila nas reações com estado de transição de tipo rígido, e para algumas vias com estado de transição do tipo livre, com exceção das vias de dissociação onde era rompida a ligação entre os radicais metil ou etil e o átomo de oxigênio.

As estruturas obtidas com MP2/6-311++G(3df,p) e B3LYP/6-311++G(3df,p) para reagentes, produtos e estados de transição das vias de reação do grupo 1, com estado de transição rígido, apresentaram pouca diferença, assim como as barreiras de energia e as entalpias de reação obtidas com CCSD(T) tiveram diferenças sempre abaixo de 2,8 kcal mol⁻¹, quando comparamos os valores obtidos com os diferentes métodos de cálculos de estrutura eletrônica. Além disso, os valores calculados para essas energias estão próximos dos estimados por Hintsa *et al.* (14).

A análise das barreiras de energia para as reações e dos valores das constantes microcanônicas, $k(E^*)$, indicam que algumas reações seriam possíveis de ocorrer, mesmo que os produtos não tenham sido observados experimentalmente. A observação das estruturas das moléculas obtidas nos cálculos de IRC, indica que existe semelhança dentre estruturas que ocorrem numa superfície de energia potencial com as que ocorrem em outras superfícies. Assim, devido à proximidade das geometrias e dos valores de energia de algumas estruturas entre diferentes superfícies de energia, uma via de reação pode ser favorecida sobre outra, o que explicaria porque alguns produtos não foram observados experimentalmente. Esta hipótese poderia ser confirmada com simulações de dinâmica molecular, que leva em conta efeitos da energia cinética térmica e vibracional das moléculas.

Valores de barreira de energia para a via 8a, que envolve um estado de transição cíclicos de 6-centros, foram determinadas teoricamente, anteriormente, e variam de 79,30 kcal mol⁻¹ a 47,38 kcal mol⁻¹ de acordo com o método empregado (49). Os valores determinados

neste estudo variam de 49,96 kcal mol⁻¹ a 50,06 kcal mol⁻¹, indicando que, dentre os valores calculados anteriormente, o valor de 79,3 kcal mol⁻¹, obtido com MNDO(47;48), e de 62,25 kcal mol⁻¹, obtido com AM1(48), são muito elevados e que o valor de 47,38 kcal mol⁻¹ obtido com PM3(49) é o mais exato.

O método de Forst utilizado para determinar as constantes de velocidades e localizar em qual comprimento de ligação o estado de transição ocorre para as vias 6bI e 7, foi comparado com aqueles obtidos através da variação da energia de Gibbs. O método de Forst gera $k(E^*)$ de valores menores quando comparado ao método que utiliza ΔG , principalmente quando a energia fornecida à molécula é maior. Além disso, a localização dos estados de transição pelo método de Forst ocorre em comprimentos de ligação menores que aqueles obtidos através de ΔG .

4 Reações de radicais OH com acetatos

4.1 Metodologia

A degradação troposférica de compostos orgânicos voláteis saturados envolve, comumente, a formação de radicais peróxido ($\text{RO}_2\cdot$) e alcóxido ($\text{RO}\cdot$) e são iniciadas pela reação com o radical OH formando um radical alquila ($\text{R}\cdot$) que reage rapidamente com O_2 formando o radical peróxido que, na presença de NO, é reduzido a radical alcóxido(5).

As vias de reação dos acetatos de etila e metila com radicais OH, que dão início a degradação troposférica desses compostos, apresentadas no Capítulo 1, podem ser divididas em vias a, b e c dependendo do número de diferentes estados de transição que levam aos mesmos produtos. Assim as vias 14, 15 e 18 foram divididas em duas vias, a e b, respectivamente, enquanto a via 16 possui três vias diferentes, a, b e c, e a via 17 apenas uma via.

Inicialmente, as estruturas dos estados de transição, reagentes e produtos das reações foram otimizadas através de cálculos utilizando o funcional de densidade B3LYP e bases 6-31G(d). Essas estruturas foram posteriormente utilizadas em cálculos com método MP2 e bases 6-31G(d). A partir das estruturas dos estados de transição obtidas com B3LYP/6-31G(d) foram feitos cálculos de coordenada de reação intrínseca (IRC, *intrinsic reaction coordinate*) empregando o mesmo funcional e base e, a partir das estruturas dos estados de transição obtidas com MP2/6-31G(d), foram feitos cálculos de coordenada de reação intrínseca empregando o mesmo método e bases, as estruturas finais destes cálculos IRC, tanto no sentido dos produtos, quanto dos reagentes, foram utilizadas para cálculos posteriores com funcional B3LYP/6-31G(d) e método *ab initio* MP2/6-31G(d), com o objetivo de encontrar os intermediários anteriores (formados pelo reagente com o radical OH) e posteriores (formados pelo radical derivado do éster e a água) ao estado de transição.

As estruturas de estados de transição e intermediários, além dos reagentes e produtos, obtidas com B3LYP/6-31G(d) foram reotimizadas utilizando B3LYP/6-311++G(3df,p) e as estruturas obtidas com MP2/6-31+G(d) foram reotimizadas com MP2/6-311++G(d,p). As energias foram calculadas com método e base CCSD(T)/cc-pVTZ, utilizando as estruturas obtidas nesses cálculos.

Além das estruturas obtidas com MP2 e B3LYP, foram feitos cálculos para a obtenção de estruturas e energias utilizando o funcional híbrido meta-GGA mPW1B95 com bases 6-31+G(d,p). Para o acetato de metila foi utilizado o funcional de troca de Per-Wang com 41,0% de termo de troca Hartree-Fock (mPW1B95-41(73)) e para o acetato de etila foi utilizado o funcional de troca de Per-Wang com 44,0% de termo de troca Hartree-Fock (mPW1B95-44, ou MPWB1K segundo a notação de Truhlar *et al.* (74)). A razão da escolha desse funcional foi o fato de o mesmo já ter sido utilizado em cálculos de reações de compostos orgânicos com radicais OH (97). O uso de diferentes porcentagens de HF troca para cada acetato foi devido aos resultados calculados se aproximarem mais dos valores experimentais.

A partir das estruturas finais obtidas nos cálculos de coordenada intrínseca de reação empregando B3LYP/6-31G(d) e MP2/6-31G(d) foram realizados cálculos com funcionais e bases mPW1B95-41/6-31+G(d,p) e mPW1B95-44/6-31+G(d,p), para as vias de reação do acetato de metila e etila, respectivamente, com o objetivo de encontrar os intermediários anteriores, do reagente com o radical OH, e posteriores, do radical derivado do éster e a água.

No Apêndice A são apresentados os valores de energia, EPZ, S^2 e Teste T1 obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica.

A partir das barreiras de energia das reações e das estruturas dos estados de transição, reagentes e intermediários foram calculadas as constantes canônicas de velocidade (equação 2.71).

4.2 Resultados e discussão

Como os ésteres podem estar em mais de uma conformação, como indicado nas Figuras 3.29 e 3.30, foram calculadas as constantes de velocidade canônica para a interconversão entre os confôrmeros, para assim determinar a proporção de cada um presente a diferentes temperaturas. Os parâmetros utilizados para a obtenção dessas constantes são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros para cálculo da constante canônica de velocidade para a interconversão entre confôrmeros dos acetatos

parâmetros	acetato de metila		acetato de etila			
confôrmeros	1→2	2→1	1→2	2→1	1→3	3→1
E ^a / kcal mol ⁻¹	12,6	5,0	1,0	0,8	12,1	4,8
L	2	2	2	1	2	2

a: CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p); + EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p)

Os valores calculados de k e a proporção de cada confôrmero são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 .

Tabela 4.2 - Valores da constante de velocidade de interconversão entre os isômeros 1 e 2 do acetato de metila

T /K	k _{1→2} /s ⁻¹	k _{2→1} /s ⁻¹	proporção 1:2
240	1,08E-30	1,10E+00	1,02E+30 : 1
243	4,24E-30	1,90E+00	4,48E+29 : 1
253	3,19E-28	1,06E+01	3,33E+28 : 1
263	1,73E-26	5,21E+01	3,01E+27 : 1
273	6,99E-25	2,27E+02	3,25E+26 : 1
296	1,34E-21	4,62E+03	3,44E+24 : 1
298	2,57E-21	5,98E+03	2,33E+24 : 1
323	2,44E-18	9,19E+04	3,76E+22 : 1
348	9,01E-16	9,69E+05	1,08E+21 : 1
350	1,39E-15	1,15E+06	8,27E+20 : 1
369	6,96E-14	5,48E+06	7,87E+19 : 1
400	1,85E-11	5,07E+07	2,74E+18 : 1
440	7,81E-09	5,65E+08	7,23E+16 : 1

Tabela 4.3 - Valores da constante de velocidade de interconversão entre os isômeros 1 e 2 e 1 e 3 do acetato de etila

T /K	$k_{1\rightarrow 2}/s^{-1}$	$k_{2\rightarrow 1}/s^{-1}$	proporção 1:2	$k_{1\rightarrow 3}/s^{-1}$	$k_{3\rightarrow 1}/s^{-1}$	proporção 1:3
240	3,92E+14	7,36E+15	18,78 : 1	1,37E-28	4,45E+00	3,23E+28 : 1
243	4,42E+14	8,12E+15	18,40 : 1	5,13E-28	7,55E+00	1,47E+28 : 1
253	6,44E+14	1,11E+16	17,22 : 1	3,29E-26	4,03E+01	1,22E+27 : 1
263	9,13E+14	1,48E+16	16,21 : 1	1,54E-24	1,90E+02	1,23E+26 : 1
273	1,26E+15	1,94E+16	15,32 : 1	5,44E-23	7,97E+02	1,46E+25 : 1
283	1,71E+15	2,49E+16	14,54 : 1	1,50E-21	3,02E+03	2,02E+24 : 1
296	2,47E+15	3,37E+16	13,65 : 1	7,94E-20	1,50E+04	1,88E+23 : 1
298	2,61E+15	3,53E+16	13,52 : 1	1,48E-19	1,92E+04	1,30E+23 : 1
323	4,82E+15	5,87E+16	12,18 : 1	1,10E-16	2,75E+05	2,51E+21 : 1
348	8,22E+15	9,14E+16	11,13 : 1	3,26E-14	2,73E+06	8,38E+19 : 1
350	8,55E+15	9,45E+16	11,05 : 1	4,96E-14	3,23E+06	6,52E+19 : 1
369	1,22E+16	1,27E+17	10,41 : 1	2,14E-12	1,47E+07	6,87E+18 : 1
400	2,04E+16	1,95E+17	9,56 : 1	4,65E-10	1,29E+08	2,77E+17 : 1
440	3,58E+16	3,12E+17	8,71 : 1	1,57E-07	1,34E+09	8,56E+15 : 1

Como pode ser observado na Tabela 4.2, para o acetato de metila predomina a presença do confômero 1 (estrutura 1a) em grande vantagem sobre o confômero 2 (estrutura 1b). De acordo com os dados da Tabela 4.3 o mesmo é observado para a relação entre o confômero 1 (estrutura 27a, Figura 4.1) e 3 (estrutura 27c, Figura 4.1) para o acetato de etila, o que é esperado devido a alta barreira de energia para a interconversão da reação. Já para a conversão entre os confômeros 1 (estrutura 27a) e 2 (estrutura 27b) do acetato de etila, como a barreira de energia para a interconversão é menor, a proporção dos confômeros é mais próxima mas mesmo assim mais de 90% das moléculas estão na forma do confômero 1 (estrutura 27a). Por isso, parece bastante razoável considerarmos que as reações que determinam as constantes de velocidade dessas reações são determinadas pelas reações cujos reagentes estão na forma mais estável (confômeros 1 do acetato de metila e etila).

Como o radical OH pode se posicionar de maneira diferente em relação à molécula de acetato, mais de um estado de transição foi determinado para cada via, com exceção da via 17, que apresenta apenas um estado de transição.

Em alguns casos foram encontradas estruturas de intermediários diferentes, dependendo do método de cálculo ou, ainda, mais de uma estrutura foi encontrada para um método de cálculo, como pode ser observado nas Tabelas 4.4 e 4.5. A numeração apresentada nestas tabelas indica qual das estruturas apresentadas na Figura 4.1, foi obtida através dos cálculos.

Tabela 4.4 - Intermediários determinados a partir dos cálculos de IRC para o acetato de metila

via14a					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e
50a	50a	50a	48b	48b	48b
48b	48b	48b	50a	50a	50a
via14b					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e
50b	50b	50b	48a	48a	48a
48a	48a	48a	50c	50c	50c
via15a					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e
54a	54e	54a	52a	52a	54a
52a	52a	52a	54a	54e	52a
via15b					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-41 ^e
54a	54b	54a	52a/b	52a	52b
52b	52b	52b	52a/b	52b	52b

a: B3LYP/6-31G(d); b: MP2/6-31G(d); c: B3LYP/6-311++G(3df,p); d: MP2/6-311++G(d,p); e: mPW1B95-41/6-31+G(d,p)

Tabela 4.5 - Intermediários determinados a partir dos cálculos de IRC para o acetato de etila

via16a					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e
55a	57g	55a	57g	57g	57g
57g	57g	57g	55a	55a	55a
via16b					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e
55a	55a	55c	55a	59	59
57g	57g	57g	57g	57g	57g
via16c					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e
57g	57k	57g	59	59	59
57g	57k	57g	57g	57k	57g
via17					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e
59	59	59	61a	61c	61c
61a	61c	61c	59	59	59
via18a					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e
65c	65c	63b	63b	63b	63b
63b	63b	63b	65c	65c	65b
via18b					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	mPW1B95-44 ^e
55a	55a	55a	65a	65a	65a
65a	65a	65a	55a	55a	55a

a: B3LYP/6-31G(d); b: MP2/6-31G(d); c: B3LYP/6-311++G(3df,p); d: MP2/6-311++G(d,p); e: mPW1B95-44/6-31+G(d,p)

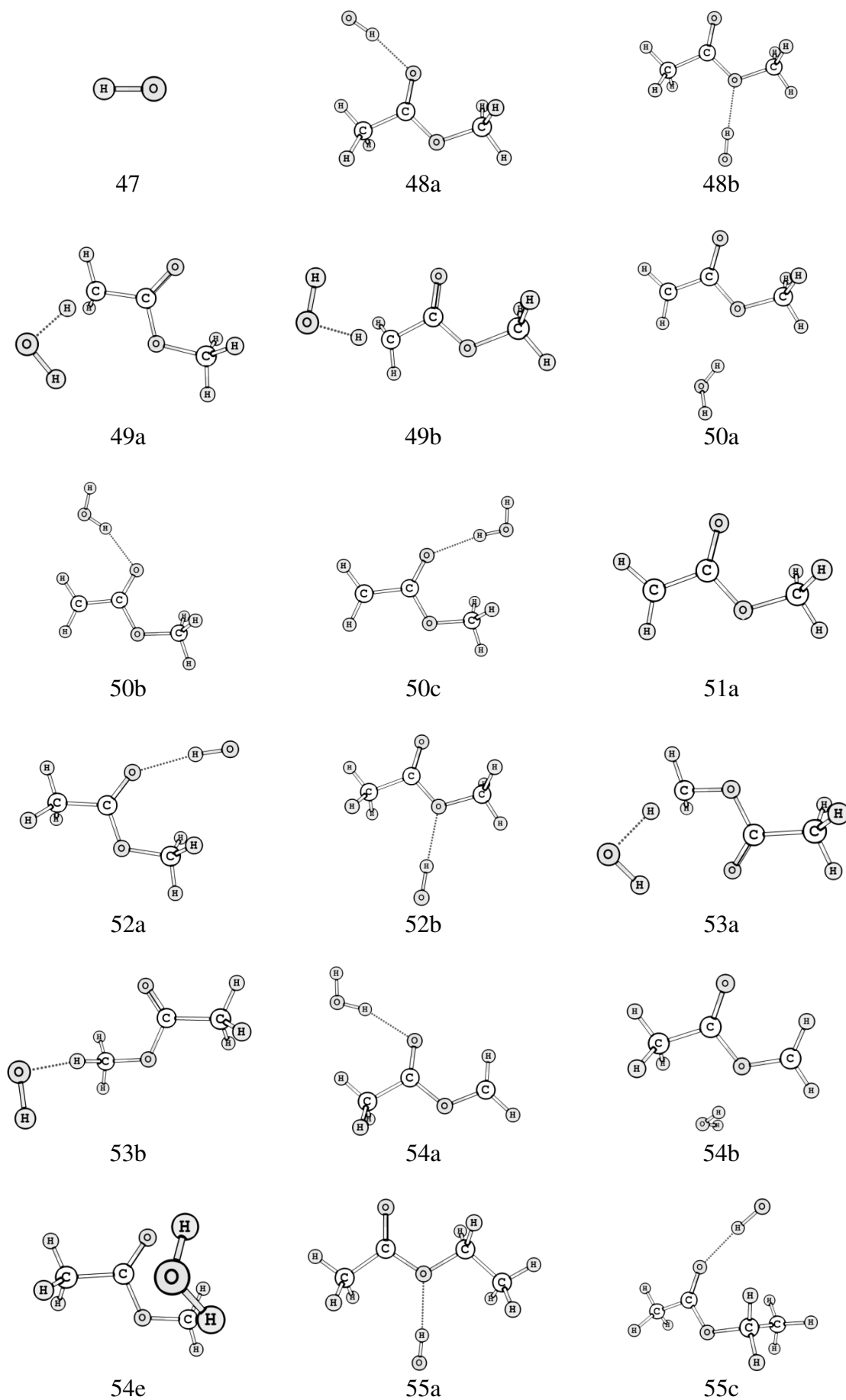


Figura 4.1. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição (continua).

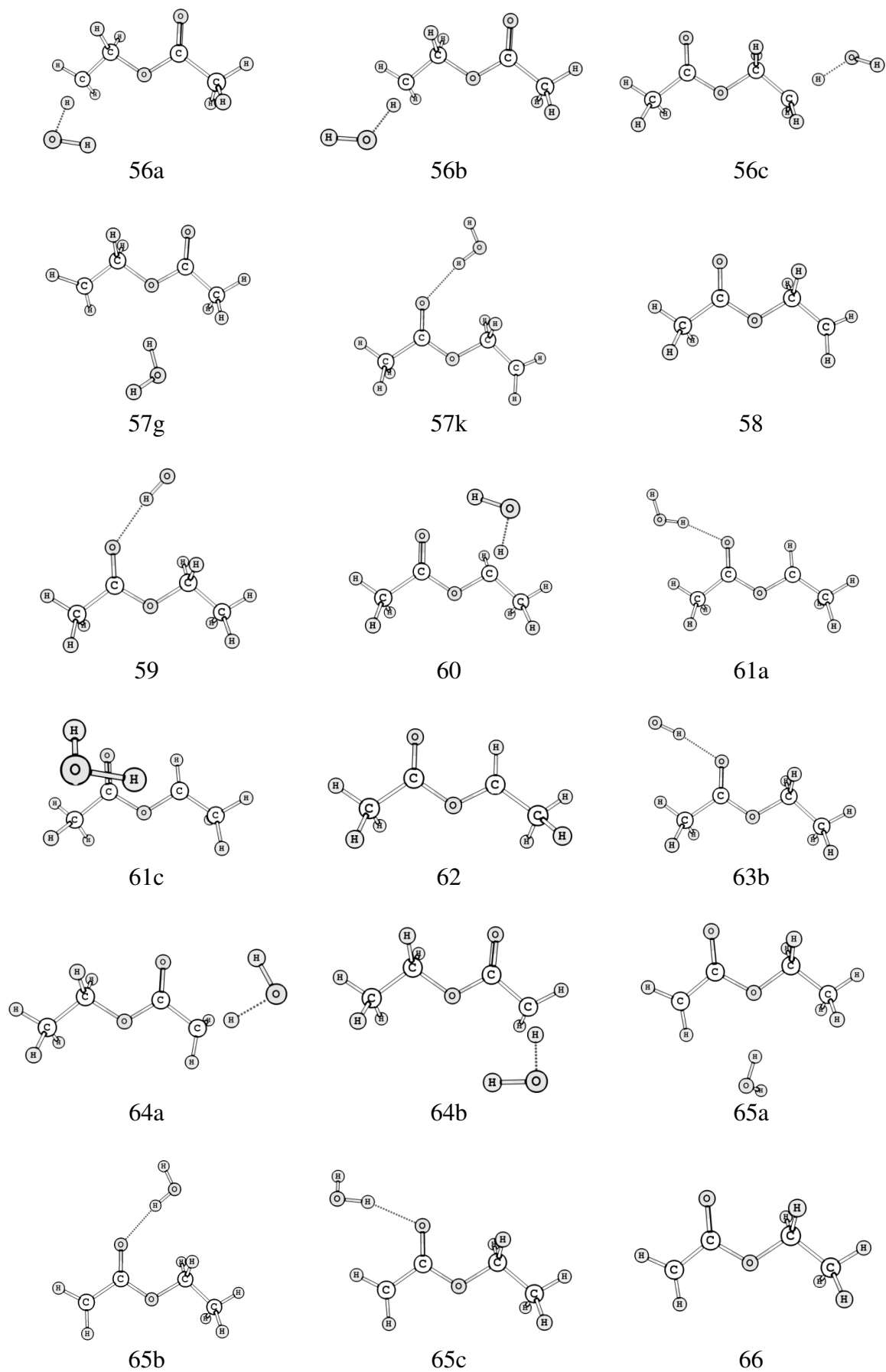


Figura 4.1. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição (conclusão)

A Tabela 4.6 contém as barreiras de energia para as reações de OH com acetato de metila, enquanto a Tabela 4.7 contém as barreiras de energia para as reações com acetato de etila. Estas barreiras são apresentadas graficamente nas figuras 4.2 a 4.4 para o acetato de metila e 4.5 a 4.7 para o acetato de etila.

Tabela 4.6 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol⁻¹, para o acetato de metila

	Id ^a	CCSDT//B3LYP ^b	CCSDT//MP2 ^c	mPW1B95-41 ^d
CH ₃ COOCH ₃ +OH	1 + 47	0,0	0,0	0,0
préETvia14a	48b	-3,7	-3,7	-3,1
ETvia14a	49a	3,9	3,6	2,8
pósETvia14a	50a	-21,3	-20,9	-20,2
préETvia14b	48a	-5,6	-5,7	-5,6
ETvia14b	49b	4,0	3,4	2,6
pósETvia14b	50b	-23,0	-23,0	-22,4
pósETvia14b'	50c	-22,5	-22,5	-21,8
CH ₂ COOCH ₃ +H ₂ O	51a + 31	-17,5	-17,3	-17,1
préETvia15a	52a	-5,0	-5,3	-5,1
ETvia15a	53a	1,3	0,9	-0,4
pósETvia15a	54a	-21,9	-	-21,5
pósETvia15a'	54e	-	-20,9	-
préETvia15b	52b	-3,7	-3,7	-3,1
préETvia15b'	52a	-5,0	-5,3	-
ETvia15b	53b	4,2	3,7	2,5
pósETvia15b	54a	-21,9	-	-21,5
pósETvia15b'	54b	-	-20,0	-
CH ₃ COOCH ₂ +H ₂ O	44 + 31	-17,1	-16,9	-16,7

a: número da estrutura apresentada na figura 4.1; b: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) corrigidos com EPZ obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p); c: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) corrigidos com EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p); d: valores de energia obtidos com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) e corrigidos com EPZ obtido com mPW1B95-41/6-31+G(d,p).

Tabela 4.7 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol⁻¹, para o acetato de etila

	Id ^a	CCSDT//B3LYP ^b	CCSDT//MP2 ^c	mPW1B95-44 ^d
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ +OH	27a + 47	0,0	0,0	0,0
préETvia16a	55a	-4,2	-4,2	-3,4
ETvia16a	56a	3,1	2,7	2,4
pósETvia16a	57g	-17,7	-17,7	-15,7
préETvia16b	59	-4,2	-5,6	-4,8
préETvia16b'	55a	-	-4,2	-4,9
ETvia16b	56b	4,4	4,0	3,5
pósETvia16b	57g	-17,7	-17,7	-15,7
préETvia16c	59	-5,5	-5,6	-4,8
ETvia16c	56c	4,5	4,2	3,9
pósETvia16c	57g	-17,7	-	-15,7
pósETvia16c'	57k	-	-19,2	-
CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ +H ₂ O	58 +31	-13,9	-14,0	-12,9
préETvia17	59	-5,5	-5,6	-4,8
ETvia17	60	-0,5	-1,2	-1,7
pósETvia17	61c	-	-22,6	-21,4
pósETvia17'	61a	-23,4	-	-
CH ₃ COOCHCH ₃ +H ₂ O	62 +31	-18,4	-18,3	-18,7
préETvia18a	63b	-5,7	-5,8	-5,8
ETvia18a	64a	3,4	3,2	3,2
pósETvia18a	65c	-23,1	-23,1	-
pósETvia18a'	65b	-	-	-21,8
préETvia18b	55a	-4,2	-4,2	-3,4
ETvia18b	64b	3,8	3,5	3,4
pósETvia18b	65a	-21,7	-21,4	-20,0
CH ₂ COOCH ₂ CH ₃ +H ₂ O	66 + 31	-17,6	-17,4	-16,8

a: número da estrutura apresentada na figura 4.1; b: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) corrigidos com EPZ obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p); c: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) corrigidos com EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p); d: valores de energia obtidos com mPW1B95-44/6-31+G(d,p) e corrigidos com EPZ obtido com mPW1B95-44/6-31+G(d,p).

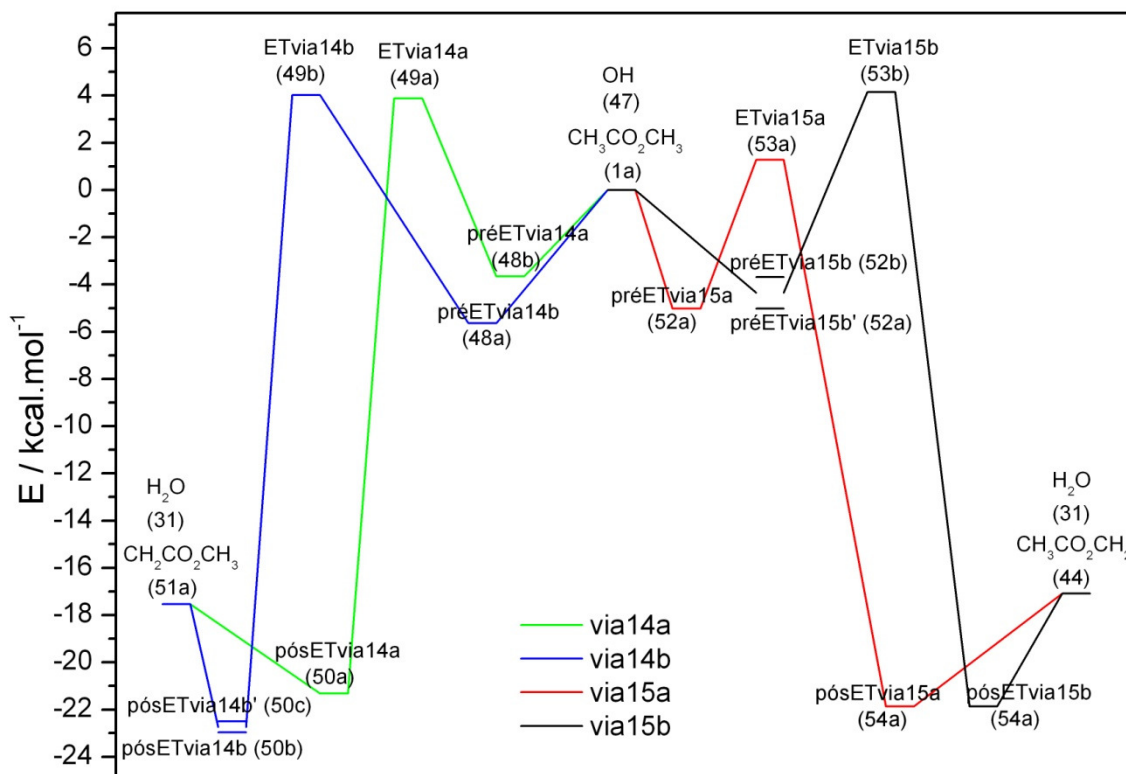


Figura 4.2. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.

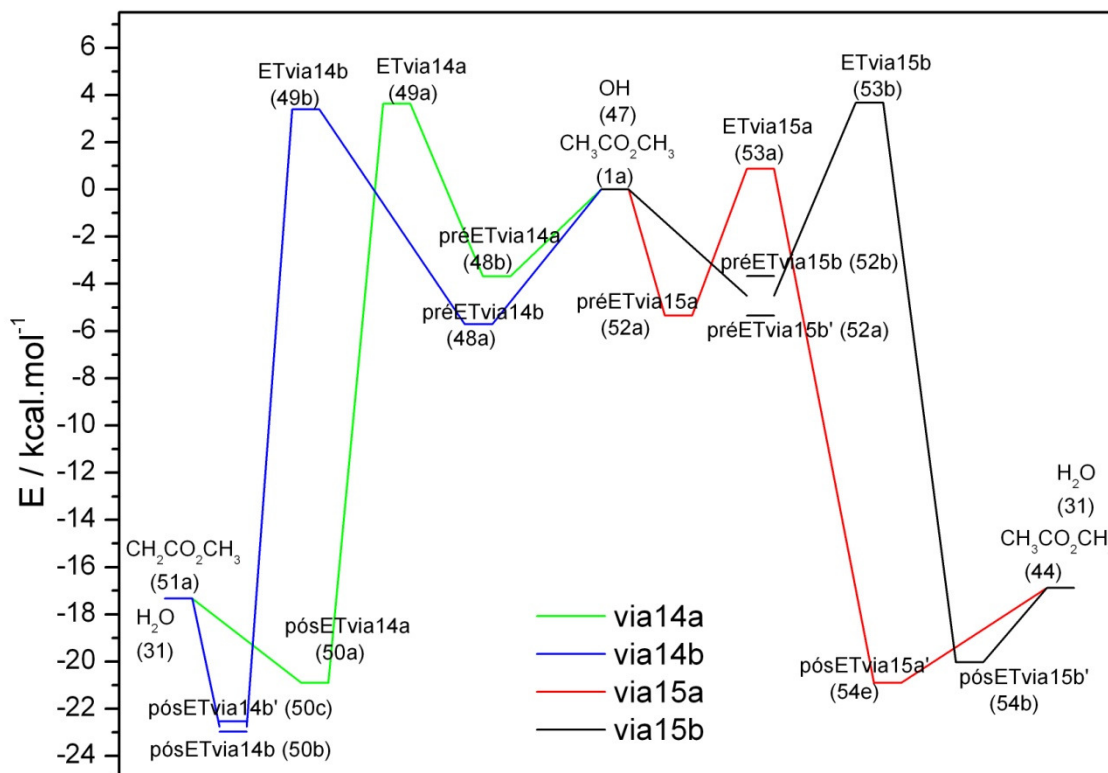


Figura 4.3. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.

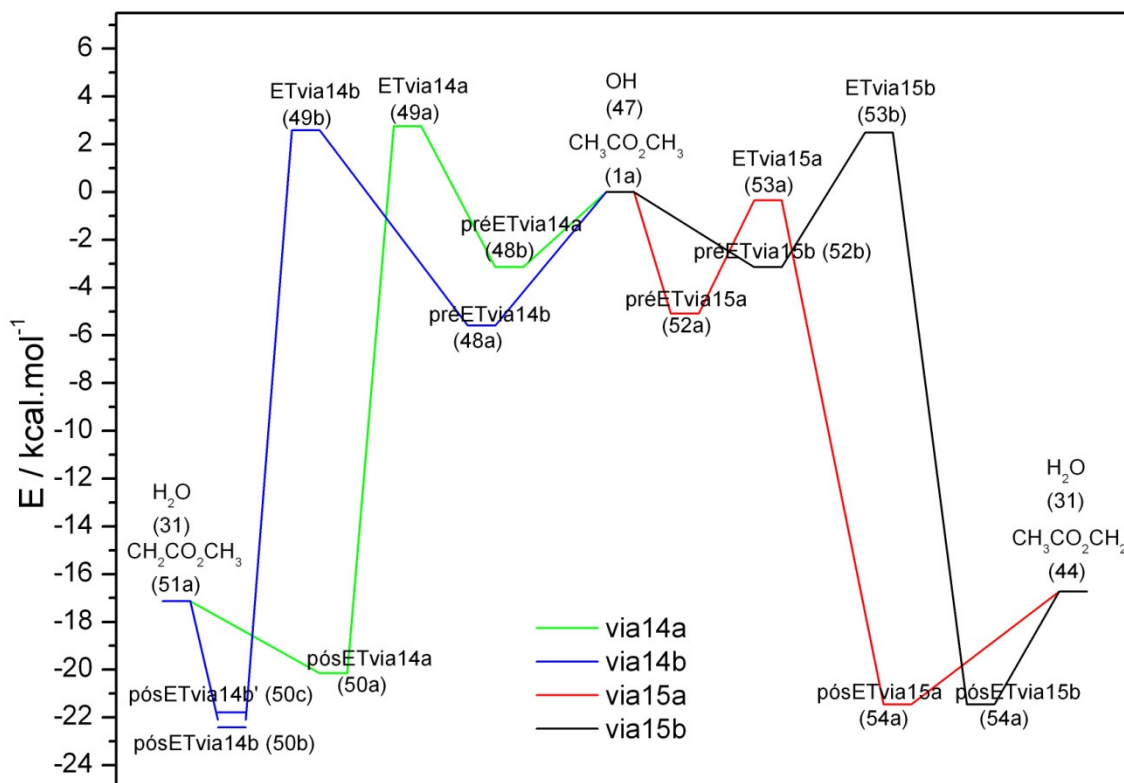


Figura 4.4. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com OH obtido com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) + EPZ.

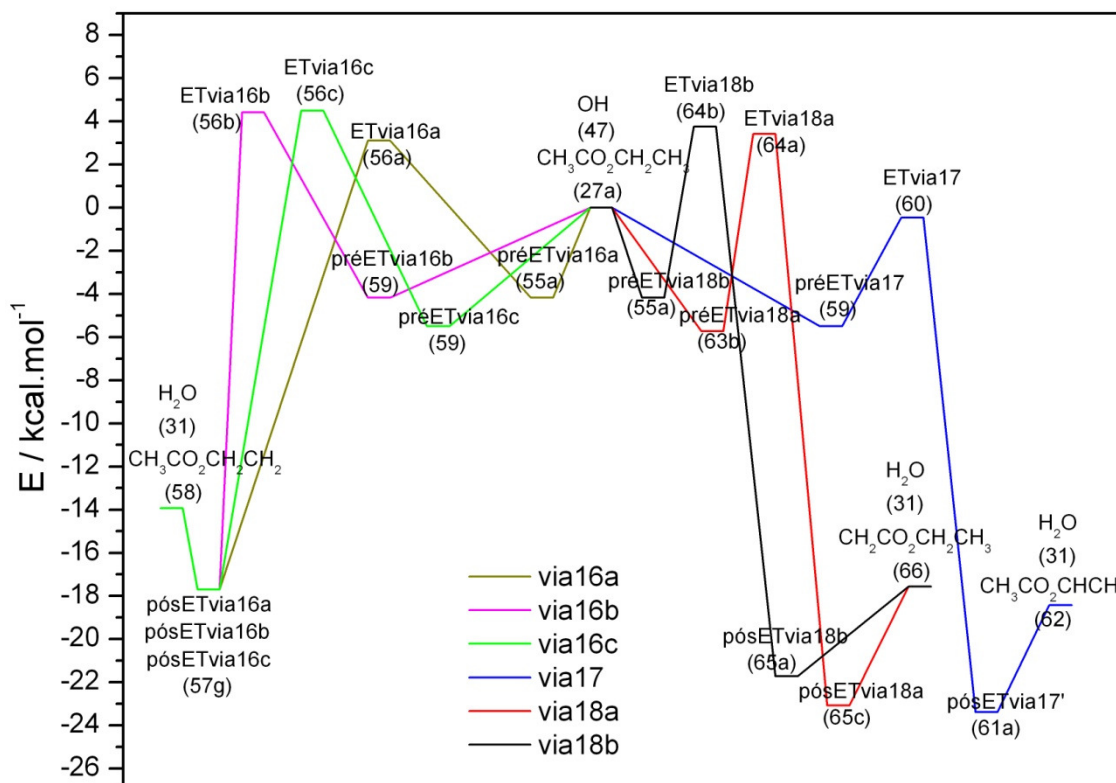


Figura 4.5. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.

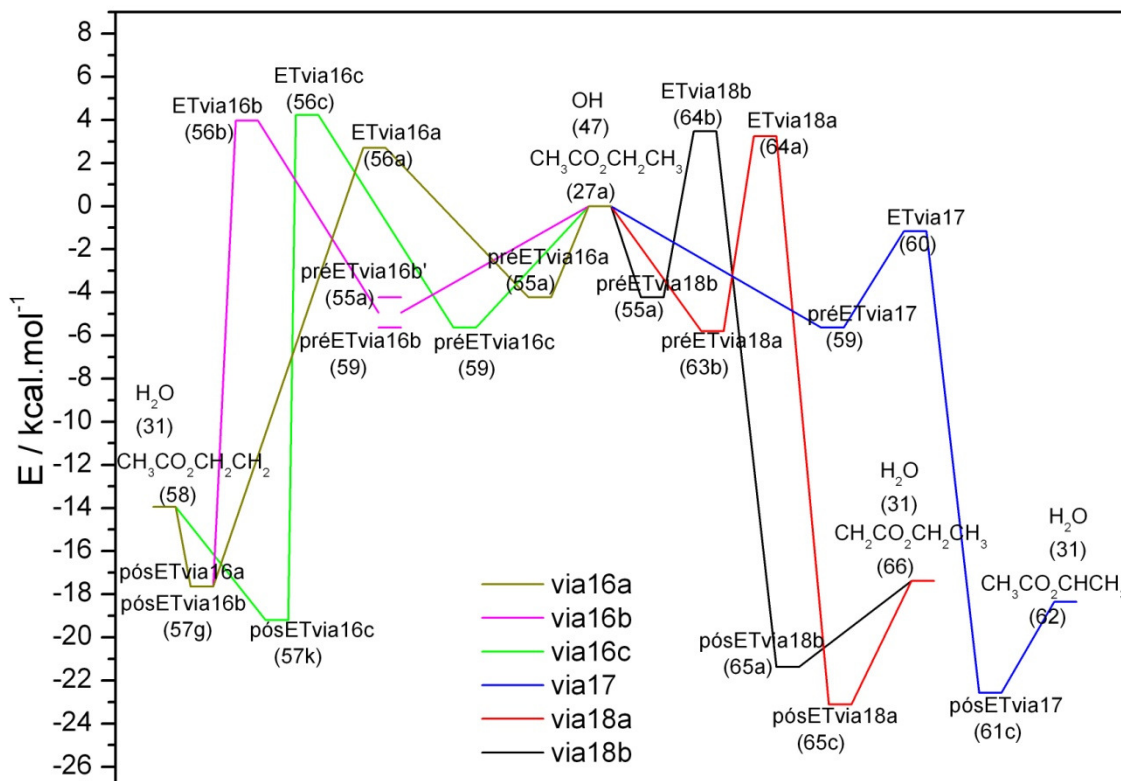


Figura 4.6. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com OH obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.

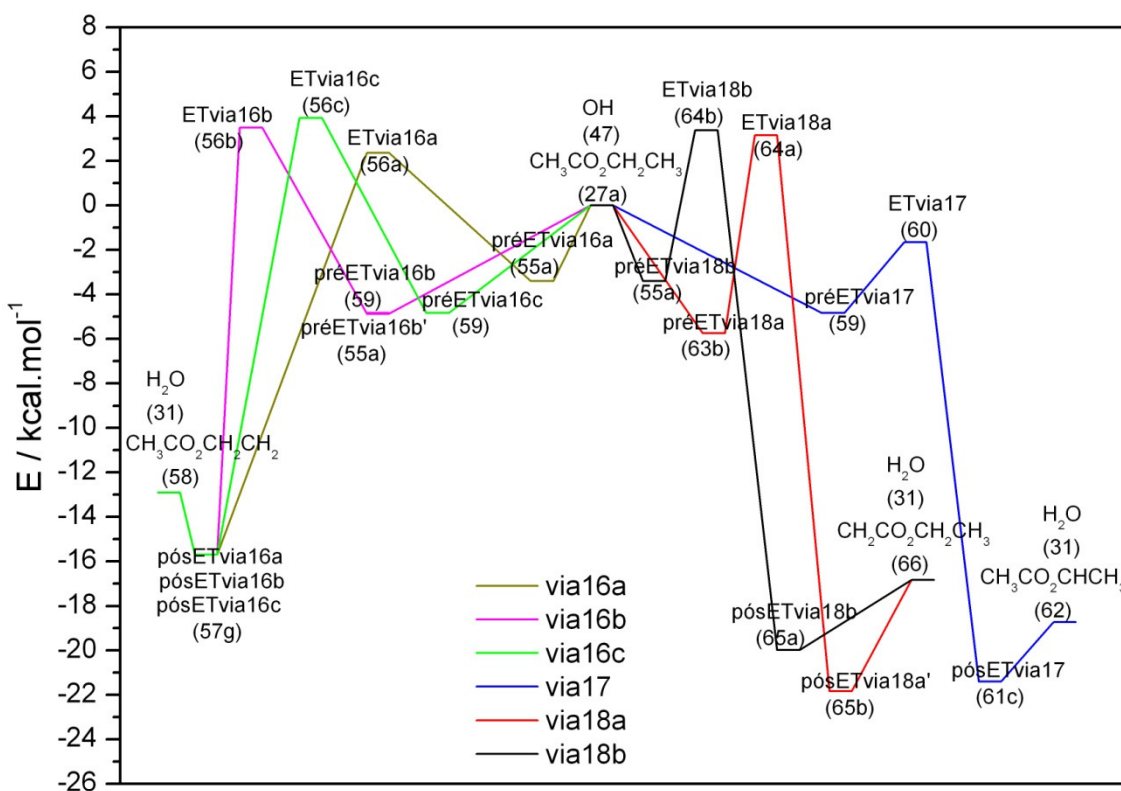


Figura 4.7. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com OH obtido com mPW1B95-44/6-31+G(d,p) + EPZ.

Os valores de fator estatístico ou de simetria, σ , utilizados para a obtenção dessas constantes de velocidade são apresentados na Tabela 4.8. Nas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11 são apresentados os valores das constantes de velocidade canônicas obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p), CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) e mPW1B95-41/6-31+G(d,p) respectivamente, para o acetato de metila, enquanto que nas Tabelas 4.12 e 4.13 e 4.14 são apresentados os valores das constantes para o acetato de etila obtidos respectivamente com os mesmos métodos.

Os intermediários são utilizados para determinar o fator de simetria σ (equação 2.71). Para todas as vias estudadas o fator σ é o mesmo, independente do intermediário anterior ao estado de transição sugerido pelos cálculos, com a exceção da via 15b, onde o intermediário 52a implica em $\sigma=2$ e o intermediário 52b implica em $\sigma=1$. A Figura 4.9 apresenta os valores de constante da via 15 obtidos a partir dos resultados com mPW1B95-41/6-31+G(d,p), considerando $\sigma=2$ ou 1, e a Figura 4.13 apresenta os valores de constante de velocidade total, também a partir dos resultados com mPW1B95-41/6-31+G(d,p), considerando $\sigma=2$ ou 1. Como pode ser observado nessas Figuras, apesar dos cálculos com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) indicarem a estrutura 52b como intermediário, considerar a estrutura 52a como intermediário resulta em valores de constante mais próximos dos valores experimentais a temperaturas maiores. A variação da energia de Gibbs em relação aos reagentes é menor quando o intermediário considerado é o 52a, ao invés do 52b, o que indica que ΔG pode ser utilizado para escolher qual é a estrutura de intermediário mais provável nos casos em que mais de uma estrutura foi encontrada através dos cálculos.

A função de partição eletrônica do radical OH foi obtida considerando-se o estado fundamental e o primeiro estado excitado, a 140 cm^{-1} , através da equação $q_e = 2 + 2 \cdot \exp(-140/(k_b T))$ (52).

Tabela 4.8 - Valores de fator de simeria, σ , para as reações dos acetatos com OH

via	σ
14a	2
14b	1
15a	2
15b	2
16a	2
16b	2
16c	1
17	2
18a	1
18b	2

Tabela 4.9 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)

T/ K	via14a	via14b	via14 _{total} ^a	% _{via14} ^b	via15a	via15b	via15 _{total} ^c	% _{via15} ^d	total ^e	exp.
240	1,10E-16	8,31E-17	1,93E-16	1,42	1,32E-14	2,00E-16	1,34E-14	98,58	1,36E-14	4,86E-13 ^f
243	1,22E-16	9,22E-17	2,14E-16	1,53	1,36E-14	2,24E-16	1,38E-14	98,47	1,40E-14	3,54E-13 ^g
253	1,68E-16	1,28E-16	2,96E-16	1,91	1,49E-14	3,21E-16	1,52E-14	98,09	1,55E-14	3,24E-13 ^g
263	2,26E-16	1,75E-16	4,00E-16	2,35	1,62E-14	4,47E-16	1,67E-14	97,65	1,71E-14	4,19E-13 ^g
273	2,98E-16	2,33E-16	5,31E-16	2,83	1,76E-14	6,10E-16	1,82E-14	97,17	1,88E-14	3,19E-13 ^g
296	5,29E-16	4,21E-16	9,51E-16	4,12	2,10E-14	1,16E-15	2,21E-14	95,88	2,31E-14	3,41E-13 ^f
298	5,56E-16	4,43E-16	1,00E-15	4,25	2,13E-14	1,22E-15	2,25E-14	95,75	2,35E-14	3,22E-13 ^g
323	9,47E-16	7,68E-16	1,72E-15	5,89	2,52E-14	2,21E-15	2,74E-14	94,11	2,91E-14	3,40E-13 ^g
348	1,51E-15	1,24E-15	2,76E-15	7,70	2,94E-14	3,73E-15	3,31E-14	92,30	3,58E-14	3,78E-13 ^g
350	1,57E-15	1,29E-15	2,86E-15	7,84	2,97E-14	3,88E-15	3,36E-14	92,16	3,64E-14	4,14E-13 ^f
369	2,15E-15	1,79E-15	3,94E-15	9,27	3,31E-14	5,51E-15	3,86E-14	90,73	4,25E-14	4,05E-13 ^g
400	3,43E-15	2,88E-15	6,31E-15	11,57	3,90E-14	9,20E-15	4,82E-14	88,43	5,45E-14	3,95E-13 ^f
440	5,76E-15	4,91E-15	1,07E-14	14,36	4,74E-14	1,63E-14	6,37E-14	85,64	7,43E-14	4,74E-13 ^f

a: $k_{\text{via14a}}+k_{\text{via14b}}$; b: $k_{\text{via14total}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via15a}}+k_{\text{via15b}}$; d: $k_{\text{via15total}}/k_{\text{total}}$; e: $k_{\text{via14total}}+k_{\text{via15total}}$; f: ref. (38); g: ref. (35).

Tabela 4.10 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)

T/ K	via14a	via14b	via14 _{total} ^a	% _{via14} ^b	via15a	via15b	via15 _{total} ^c	% _{via15} ^d	total ^e	exp.
240	2,37E-17	1,83E-17	4,20E-17	0,36	1,15E-14	9,29E-17	1,16E-14	99,64	1,16E-14	4,86E-13 ^f
243	2,59E-17	1,98E-17	4,58E-17	0,39	1,17E-14	1,02E-16	1,18E-14	99,61	1,19E-14	3,54E-13 ^g
253	3,46E-17	2,58E-17	6,04E-17	0,48	1,24E-14	1,40E-16	1,26E-14	99,52	1,26E-14	3,24E-13 ^g
263	4,52E-17	3,30E-17	7,82E-17	0,58	1,31E-14	1,87E-16	1,33E-14	99,42	1,34E-14	4,19E-13 ^g
273	5,80E-17	4,15E-17	9,95E-17	0,70	1,38E-14	2,46E-16	1,41E-14	99,30	1,42E-14	3,19E-13 ^g
296	9,74E-17	6,67E-17	1,64E-16	1,02	1,55E-14	4,32E-16	1,60E-14	98,98	1,61E-14	3,41E-13 ^f
298	1,02E-16	6,95E-17	1,71E-16	1,05	1,57E-14	4,54E-16	1,62E-14	98,95	1,63E-14	3,22E-13 ^g
323	1,65E-16	1,08E-16	2,73E-16	1,46	1,76E-14	7,65E-16	1,84E-14	98,54	1,86E-14	3,40E-13 ^g
348	2,52E-16	1,59E-16	4,12E-16	1,94	1,96E-14	1,21E-15	2,08E-14	98,06	2,13E-14	3,78E-13 ^g
350	2,60E-16	1,64E-16	4,25E-16	1,98	1,98E-14	1,26E-15	2,11E-14	98,02	2,15E-14	4,14E-13 ^f
369	3,47E-16	2,14E-16	5,61E-16	2,37	2,14E-14	1,72E-15	2,31E-14	97,63	2,37E-14	4,05E-13 ^g
400	5,30E-16	3,16E-16	8,46E-16	3,05	2,42E-14	2,72E-15	2,69E-14	96,95	2,78E-14	3,95E-13 ^f
440	8,54E-16	4,90E-16	1,34E-15	3,95	2,81E-14	4,54E-15	3,27E-14	96,05	3,40E-14	4,74E-13 ^f

a: $k_{\text{via14a}}+k_{\text{via14b}}$; b: $k_{\text{via14total}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via15a}}+k_{\text{via15b}}$; d: $k_{\text{via15total}}/k_{\text{total}}$; e: $k_{\text{via14total}}+k_{\text{via15total}}$; f: ref. (38); g: ref. (35).

Tabela 4.11 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com mPW1B95-41/6-31+G(d,p)

T/ K	via14a	via14b	via14 _{total} ^a	% _{via14} ^b	via15a	via15b	via15 _{total} ^c	% _{via15} ^d	total ^e	exp.
240	6,48E-16	4,13E-16	1,06E-15	0,29	3,63E-13	5,30E-15	3,68E-13	99,71	3,69E-13	4,86E-13 ^f
243	6,95E-16	4,40E-16	1,13E-15	0,31	3,58E-13	5,68E-15	3,64E-13	99,69	3,65E-13	3,54E-13 ^g
253	8,68E-16	5,37E-16	1,41E-15	0,40	3,43E-13	7,07E-15	3,50E-13	99,60	3,52E-13	3,24E-13 ^g
263	1,07E-15	6,48E-16	1,72E-15	0,50	3,31E-13	8,68E-15	3,39E-13	99,50	3,41E-13	4,19E-13 ^g
273	1,30E-15	7,72E-16	2,07E-15	0,62	3,20E-13	1,05E-14	3,31E-13	99,38	3,33E-13	3,19E-13 ^g
296	1,94E-15	1,11E-15	3,05E-15	0,95	3,02E-13	1,57E-14	3,17E-13	99,05	3,20E-13	3,41E-13 ^f
298	2,01E-15	1,15E-15	3,16E-15	0,99	3,00E-13	1,62E-14	3,16E-13	99,01	3,20E-13	3,22E-13 ^g
323	2,93E-15	1,62E-15	4,55E-15	1,44	2,87E-13	2,36E-14	3,11E-13	98,56	3,15E-13	3,40E-13 ^g
348	4,10E-15	2,20E-15	6,30E-15	1,98	2,79E-13	3,29E-14	3,12E-13	98,02	3,18E-13	3,78E-13 ^g
350	4,21E-15	2,25E-15	6,46E-15	2,02	2,79E-13	3,37E-14	3,12E-13	97,98	3,19E-13	4,14E-13 ^f
369	5,30E-15	2,77E-15	8,07E-15	2,48	2,75E-13	4,24E-14	3,18E-13	97,52	3,26E-13	4,05E-13 ^g
400	7,44E-15	3,78E-15	1,12E-14	3,26	2,74E-13	5,93E-14	3,33E-13	96,74	3,44E-13	3,95E-13 ^f
440	1,10E-14	5,38E-15	1,63E-14	4,30	2,77E-13	8,69E-14	3,64E-13	95,70	3,80E-13	4,74E-13 ^f

a: $k_{\text{via14a}}+k_{\text{via14b}}$; b: $k_{\text{via14total}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via15a}}+k_{\text{via15b}}$; d: $k_{\text{via15total}}/k_{\text{total}}$; e: $k_{\text{via14total}}+k_{\text{via15total}}$; f: ref. (38); g: ref. (35).

Tabela 4.12 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)

T/ K	via16a	via16b	via16c	via16 _{total} ^a	% _{via16} ^b	via17	% _{via17} ^c	via18a	via18b	via18 _{total} ^d	% _{via18} ^e	Total ^f	exp.
240	8,15E-16	1,01E-16	7,51E-17	9,91E-16	0,28	3,47E-13	99,61	2,47E-16	1,36E-16	3,83E-16	0,11	3,48E-13	3,26E-12 ^g
243	8,85E-16	1,14E-16	8,50E-17	1,08E-15	0,32	3,42E-13	99,56	2,69E-16	1,50E-16	4,20E-16	0,12	3,43E-13	2,60E-12 ^h
253	1,15E-15	1,67E-16	1,26E-16	1,44E-15	0,44	3,26E-13	99,39	3,55E-16	2,05E-16	5,60E-16	0,17	3,28E-13	2,30E-12 ^h
263	1,47E-15	2,37E-16	1,82E-16	1,89E-15	0,60	3,14E-13	99,17	4,60E-16	2,73E-16	7,33E-16	0,23	3,16E-13	2,40E-12 ^h
273	1,85E-15	3,29E-16	2,56E-16	2,43E-15	0,79	3,03E-13	98,90	5,85E-16	3,58E-16	9,43E-16	0,31	3,06E-13	2,16E-12 ^h
283	2,29E-15	4,48E-16	3,53E-16	3,09E-15	1,04	2,93E-13	98,56	7,34E-16	4,60E-16	1,19E-15	0,40	2,98E-13	1,81E-12 ^h
296	2,97E-15	6,49E-16	5,20E-16	4,14E-15	1,43	2,83E-13	98,02	9,65E-16	6,24E-16	1,59E-15	0,55	2,89E-13	1,51E-12 ^g
298	3,09E-15	6,88E-16	5,53E-16	4,33E-15	1,50	2,82E-13	97,92	1,01E-15	6,55E-16	1,66E-15	0,58	2,88E-13	1,67E-12 ^h
323	4,81E-15	1,29E-15	1,06E-15	7,16E-15	2,57	2,68E-13	96,45	1,60E-15	1,10E-15	2,70E-15	0,97	2,78E-13	1,66E-12 ^h
348	7,10E-15	2,23E-15	1,89E-15	1,12E-14	4,09	2,59E-13	94,40	2,41E-15	1,73E-15	4,15E-15	1,51	2,75E-13	1,55E-12 ^h
350	7,32E-15	2,33E-15	1,97E-15	1,16E-14	4,23	2,59E-13	94,21	2,49E-15	1,79E-15	4,28E-15	1,56	2,75E-13	1,57E-12 ^g
369	9,54E-15	3,37E-15	2,91E-15	1,58E-14	5,73	2,54E-13	92,19	3,29E-15	2,44E-15	5,73E-15	2,07	2,76E-13	1,52E-12 ^h
400	1,41E-14	5,79E-15	5,11E-15	2,50E-14	8,78	2,51E-13	88,14	4,95E-15	3,83E-15	8,78E-15	3,08	2,85E-13	1,72E-12 ^g
440	2,19E-14	1,06E-14	9,61E-15	4,21E-14	13,68	2,51E-13	81,70	7,84E-15	6,35E-15	1,42E-14	4,62	3,08E-13	1,73E-12 ^g

a: $k_{\text{via16a}}+k_{\text{via16b}}+k_{\text{via16c}}$; b: $k_{\text{via16total}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via17}}/k_{\text{total}}$; d: $k_{\text{via18a}}+k_{\text{via18b}}$; e: $k_{\text{via18total}}/k_{\text{total}}$; f: $k_{\text{via16total}}+k_{\text{via17}}+k_{\text{via18total}}$; g: ref. (38); h: ref. (35).

Tabela 4.13 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)

T/ K	via16a	via16b	via16c	via16 _{total} ^a	% _{via16} ^b	via17	% _{via17} ^c	via18a	via18b	via18 _{total} ^d	% _{via18} ^e	Total ^f	exp.
240	5,07E-16	1,64E-16	6,08E-17	7,32E-16	0,05	1,49E-12	99,94	4,96E-17	6,50E-17	1,15E-16	0,01	1,49E-12	3,26E-12 ^g
243	5,43E-16	1,83E-16	6,83E-17	7,94E-16	0,06	1,44E-12	99,94	5,37E-17	7,09E-17	1,25E-16	0,01	1,44E-12	2,60E-12 ^h
253	6,77E-16	2,58E-16	9,89E-17	1,03E-15	0,08	1,31E-12	99,91	6,91E-17	9,34E-17	1,63E-16	0,01	1,31E-12	2,30E-12 ^h
263	8,31E-16	3,55E-16	1,40E-16	1,33E-15	0,11	1,20E-12	99,87	8,74E-17	1,21E-16	2,08E-16	0,02	1,20E-12	2,40E-12 ^h
273	1,01E-15	4,79E-16	1,93E-16	1,68E-15	0,15	1,10E-12	99,82	1,09E-16	1,54E-16	2,63E-16	0,02	1,11E-12	2,16E-12 ^h
283	1,21E-15	6,34E-16	2,61E-16	2,10E-15	0,20	1,03E-12	99,76	1,34E-16	1,92E-16	3,26E-16	0,03	1,03E-12	1,81E-12 ^h
296	1,50E-15	8,90E-16	3,75E-16	2,77E-15	0,29	9,44E-13	99,66	1,72E-16	2,53E-16	4,25E-16	0,04	9,47E-13	1,51E-12 ^g
298	1,55E-15	9,39E-16	3,98E-16	2,89E-15	0,31	9,32E-13	99,64	1,79E-16	2,64E-16	4,43E-16	0,05	9,35E-13	1,67E-12 ^h
323	2,26E-15	1,67E-15	7,37E-16	4,66E-15	0,57	8,18E-13	99,35	2,73E-16	4,20E-16	6,92E-16	0,08	8,23E-13	1,66E-12 ^h
348	3,15E-15	2,76E-15	1,27E-15	7,18E-15	0,96	7,39E-13	98,90	3,97E-16	6,32E-16	1,03E-15	0,14	7,47E-13	1,55E-12 ^h
350	3,23E-15	2,87E-15	1,32E-15	7,42E-15	1,00	7,34E-13	98,86	4,08E-16	6,52E-16	1,06E-15	0,14	7,42E-13	1,57E-12 ^g
369	4,06E-15	4,04E-15	1,91E-15	1,00E-14	1,42	6,91E-13	98,38	5,26E-16	8,61E-16	1,39E-15	0,20	7,02E-13	1,52E-12 ^h
400	5,67E-15	6,66E-15	3,26E-15	1,56E-14	2,37	6,42E-13	97,32	7,66E-16	1,29E-15	2,06E-15	0,31	6,59E-13	1,72E-12 ^g
440	8,31E-15	1,17E-14	5,95E-15	2,59E-14	4,10	6,03E-13	95,39	1,17E-15	2,05E-15	3,22E-15	0,51	6,32E-13	1,73E-12 ^g

a: $k_{\text{via16a}}+k_{\text{via16b}}+k_{\text{via16c}}$; b: $k_{\text{via16total}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via17}}/k_{\text{total}}$; d: $k_{\text{via18a}}+k_{\text{via18b}}$; e: $k_{\text{via18total}}/k_{\text{total}}$; f: $k_{\text{via16total}}+k_{\text{via17}}+k_{\text{via18total}}$; g: ref. (38); h: ref. (35).

Tabela 4.14 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com mPW1B95-44/6-31+G(d,p)

T/ K	via16a	via16b	via16c	via16 _{total} ^a	% _{via16} ^b	via17	% _{via17} ^c	via18a	via18b	via18 _{total} ^d	% _{via18} ^e	Total ^f	exp.
240	2,54E-15	8,60E-16	2,78E-16	3,68E-15	0,09	4,27E-12	99,91	1,29E-16	1,74E-16	3,03E-16	0,01	4,27E-12	3,26E-12 ^g
243	2,71E-15	9,48E-16	3,10E-16	3,96E-15	0,10	4,08E-12	99,89	1,39E-16	1,89E-16	3,29E-16	0,01	4,08E-12	2,60E-12 ^h
253	3,29E-15	1,29E-15	4,41E-16	5,03E-15	0,14	3,53E-12	99,85	1,78E-16	2,49E-16	4,27E-16	0,01	3,54E-12	2,30E-12 ^h
263	3,96E-15	1,72E-15	6,12E-16	6,29E-15	0,20	3,11E-12	99,78	2,24E-16	3,20E-16	5,45E-16	0,02	3,11E-12	2,40E-12 ^h
273	4,70E-15	2,25E-15	8,31E-16	7,79E-15	0,28	2,76E-12	99,69	2,78E-16	4,06E-16	6,84E-16	0,02	2,77E-12	2,16E-12 ^h
283	5,53E-15	2,90E-15	1,11E-15	9,54E-15	0,38	2,48E-12	99,58	3,40E-16	5,06E-16	8,46E-16	0,03	2,49E-12	1,81E-12 ^h
296	6,74E-15	3,93E-15	1,57E-15	1,22E-14	0,56	2,18E-12	99,39	4,34E-16	6,62E-16	1,10E-15	0,05	2,20E-12	1,51E-12 ^g
298	6,96E-15	4,13E-15	1,65E-15	1,27E-14	0,59	2,14E-12	99,36	4,51E-16	6,91E-16	1,14E-15	0,05	2,16E-12	1,67E-12 ^h
323	9,76E-15	6,93E-15	2,98E-15	1,97E-14	1,11	1,75E-12	98,79	6,83E-16	1,09E-15	1,77E-15	0,10	1,77E-12	1,66E-12 ^h
348	1,32E-14	1,10E-14	5,00E-15	2,92E-14	1,92	1,49E-12	97,91	9,87E-16	1,64E-15	2,62E-15	0,17	1,52E-12	1,55E-12 ^h
350	1,35E-14	1,13E-14	5,20E-15	3,00E-14	2,00	1,47E-12	97,82	1,01E-15	1,69E-15	2,70E-15	0,18	1,51E-12	1,57E-12 ^g
369	1,66E-14	1,55E-14	7,39E-15	3,95E-14	2,87	1,33E-12	96,87	1,30E-15	2,22E-15	3,52E-15	0,26	1,38E-12	1,52E-12 ^h
400	2,26E-14	2,44E-14	1,23E-14	5,94E-14	4,82	1,17E-12	94,76	1,88E-15	3,33E-15	5,21E-15	0,42	1,23E-12	1,72E-12 ^g
440	3,21E-14	4,08E-14	2,20E-14	9,50E-14	8,37	1,03E-12	90,91	2,86E-15	5,25E-15	8,11E-15	0,72	1,13E-12	1,73E-12 ^g

a: $k_{\text{via16a}}+k_{\text{via16b}}+k_{\text{via16c}}$; b: $k_{\text{via16total}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via17}}/k_{\text{total}}$; d: $k_{\text{via18a}}+k_{\text{via18b}}$; e: $k_{\text{via18total}}/k_{\text{total}}$; f: $k_{\text{via16total}}+k_{\text{via17}}+k_{\text{via18total}}$; g: ref. (38); h: ref. (35).

Nas Figuras 4.8 a 4.12 são apresentadas as constantes de velocidade canônicas para as vias de acordo com os diferentes métodos computacionais utilizados. Os valores de constantes calculados para as várias vias indicam que as vias 15 e 17 são as vias predominantes de reação, responsáveis por mais de 95% do valor da constante final, a 298K, em concordância com os resultados experimentais de Picquet-Varrault *et al.* (36), de que o ataque do radical OH ao hidrogênio do grupo CH₂ no acetato de etila é favorecido em relação ao ataque ao hidrogênio do grupo CH₃ adjacente, que por sua vez, é favorecido em relação ao ataque ao hidrogênio do CH₃ do grupo carboxilato .

Para o acetato de metila, o ataque ao hidrogênio do CH₃ ligado ao oxigênio do grupo carboxilato também é favorecido em relação ao ataque ao hidrogênio do outro grupo CH₃. Entretanto, nossos resultados diferem dos resultados experimentais obtidos por Tyndall *et al.* (98) que determinaram que o ataque ao grupo CH₃ ligado ao grupo carboxilato do acetato de metila corresponde a 30 a 40% da reação com OH, pois nossos resultados indicam que o ataque a esse grupo corresponde a menos de 5%.

O valor final da constante é dado pela soma das constantes para cada acetato e é apresentado nas Figuras 4.13 e 4.14, juntamente com os valores experimentais. Assim, ao compararmos os valores calculados das constantes para estas vias com os valores experimentais podemos visualizar que o método de cálculo de estrutura eletrônica que oferece os melhores resultados é o mPW1B95-41/6-31+G(d,p) para o acetato de metila e mPW1B95-44/6-31+G(d,p) para o acetato de etila.

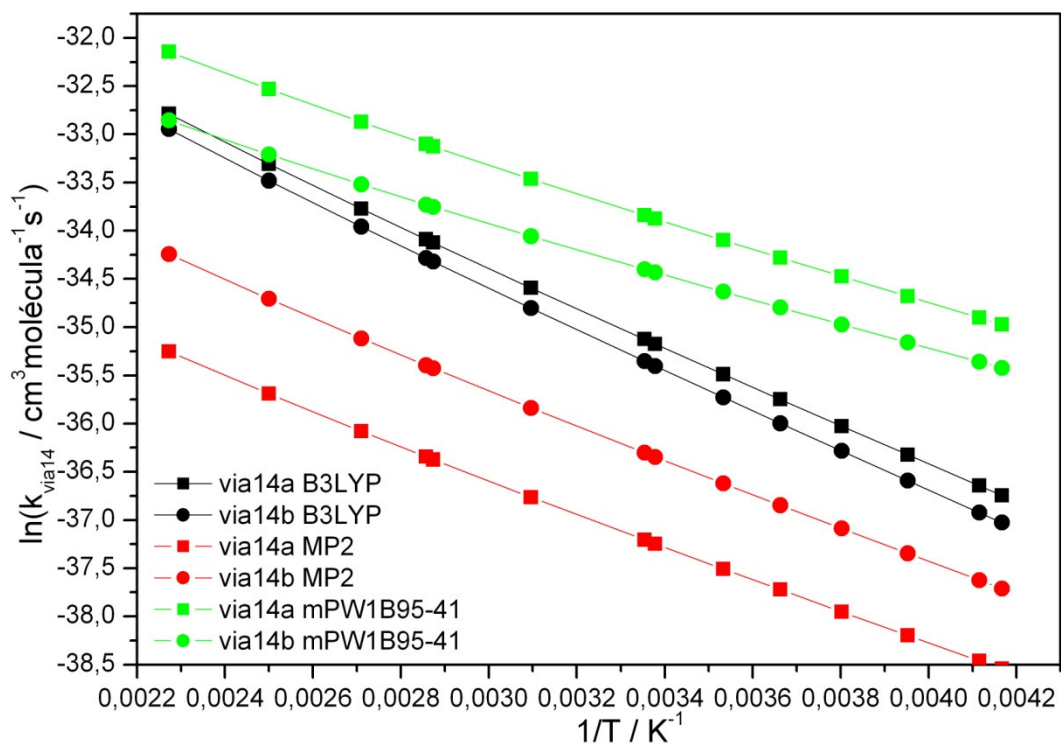


Figura 4.8. Constantes de velocidade canônicas para as vias 14a e 14b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.

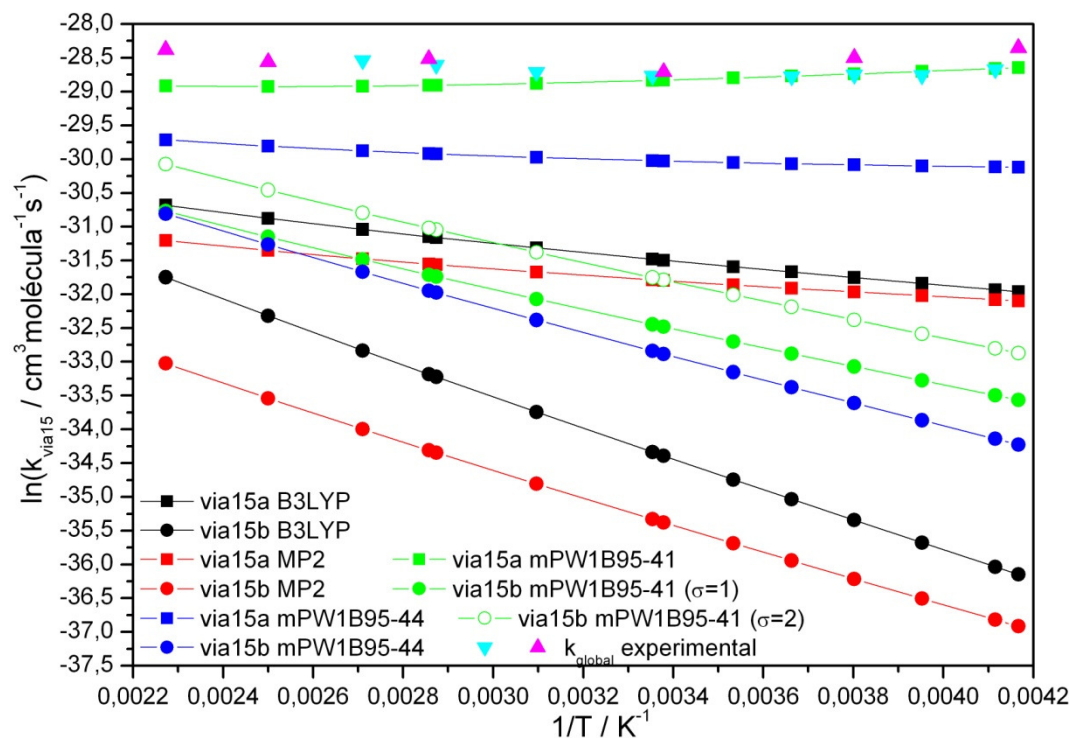


Figura 4.9. Constantes de velocidade canônicas para as vias 15a e 15b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).

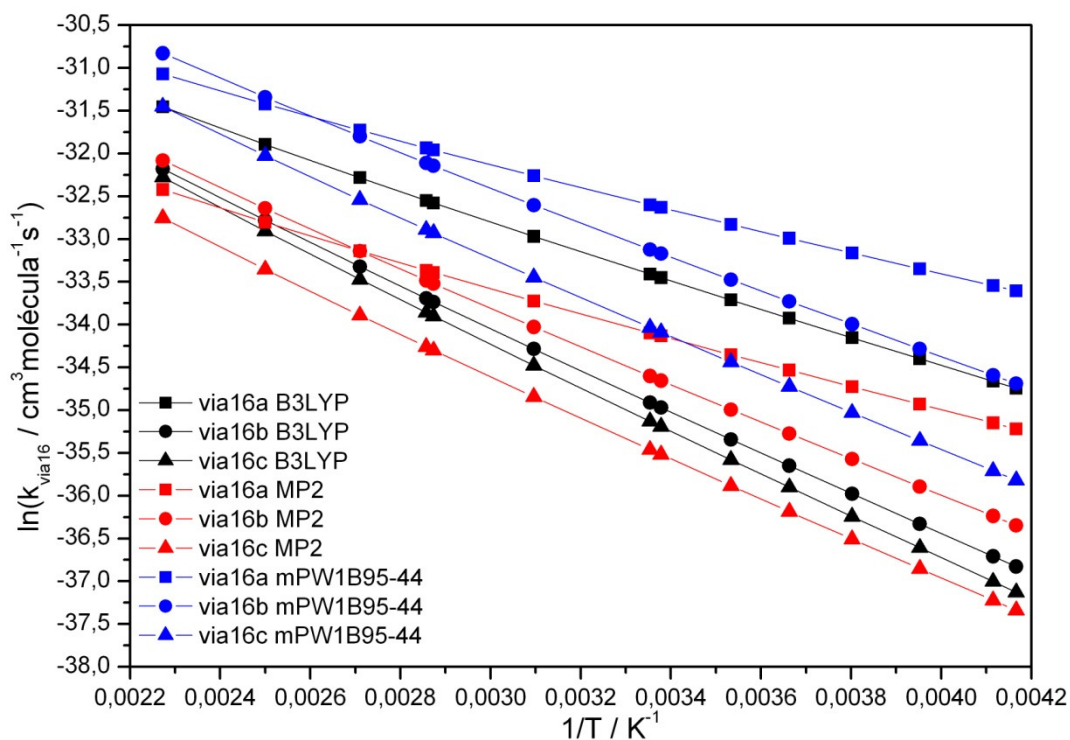


Figura 4.10. Constantes de velocidade canônicas para as vias 16a, 16b e 16c de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.

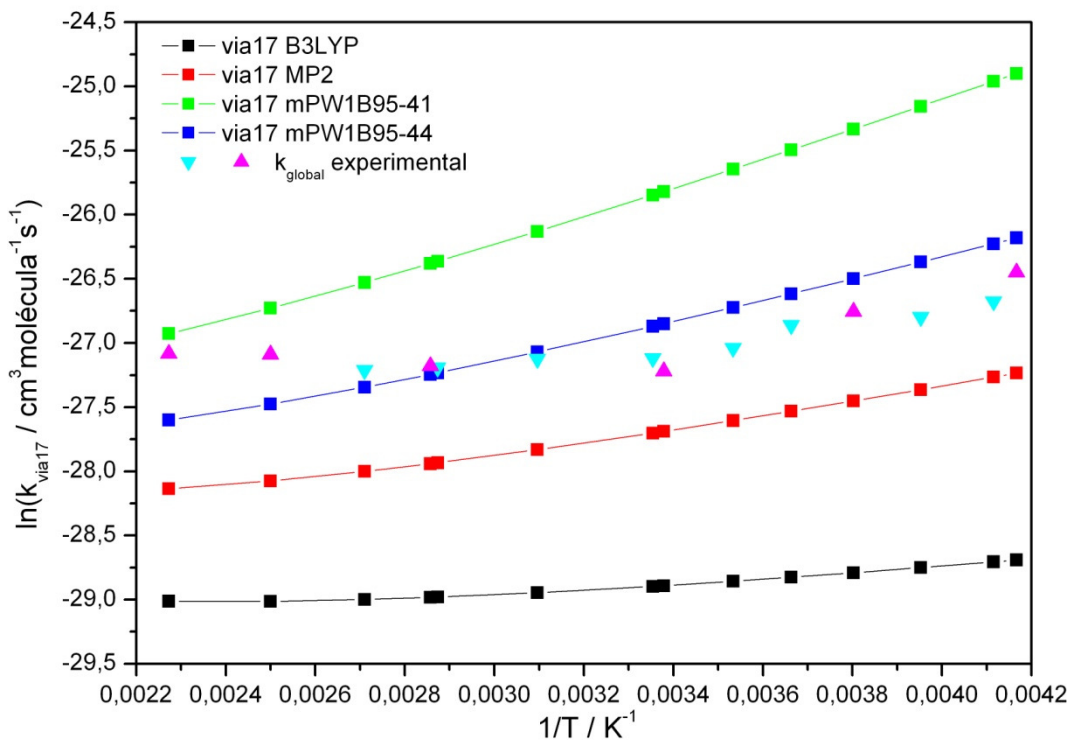


Figura 4.11. Constantes de velocidade canônicas para a via 17 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).

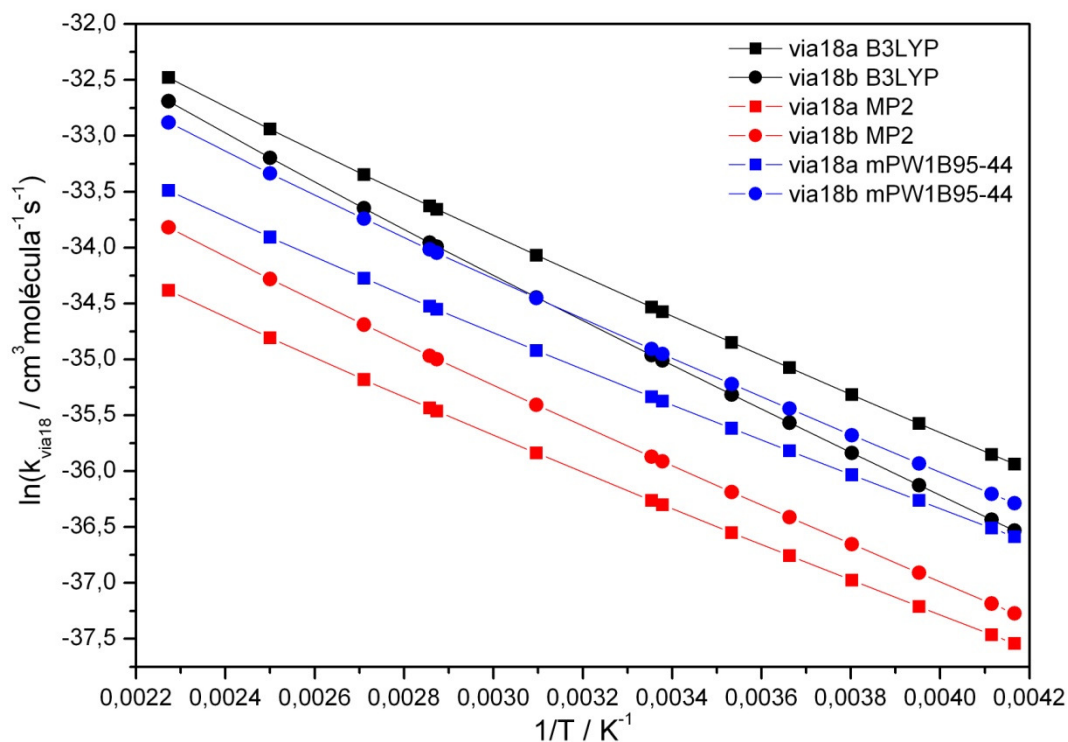


Figura 4.12. Constantes de velocidade canônicas para as vias 18a e 18b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.

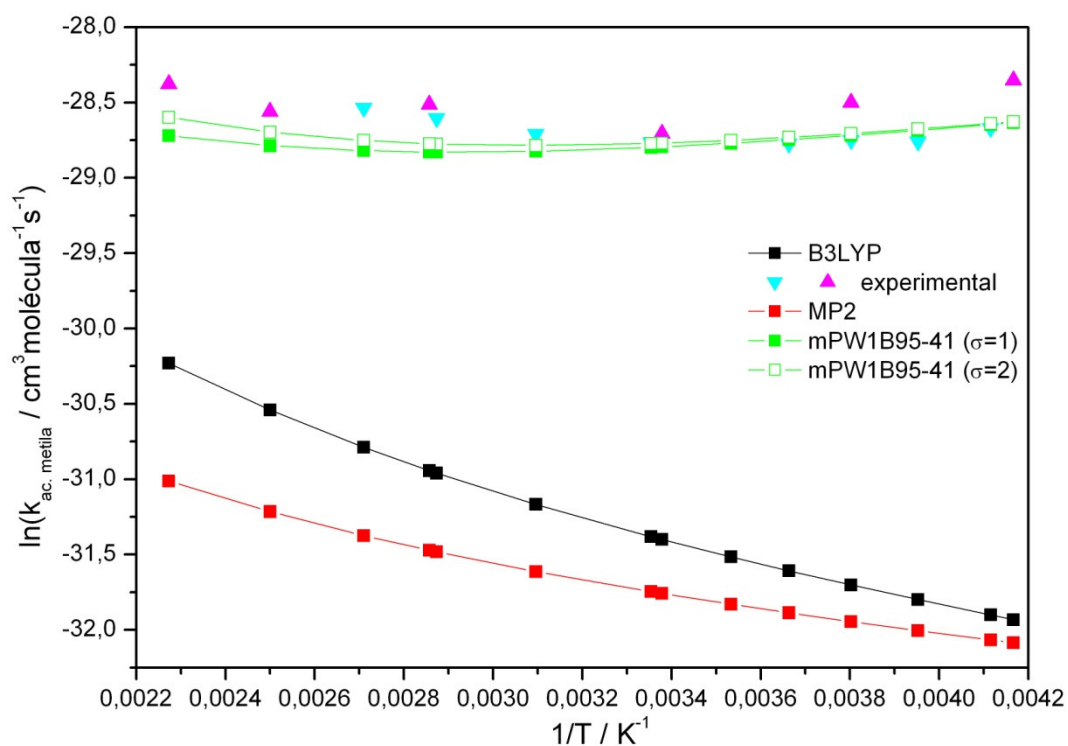


Figura 4.13. Constantes de velocidade canônicas calculadas e experimentais para o acetato de metila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).

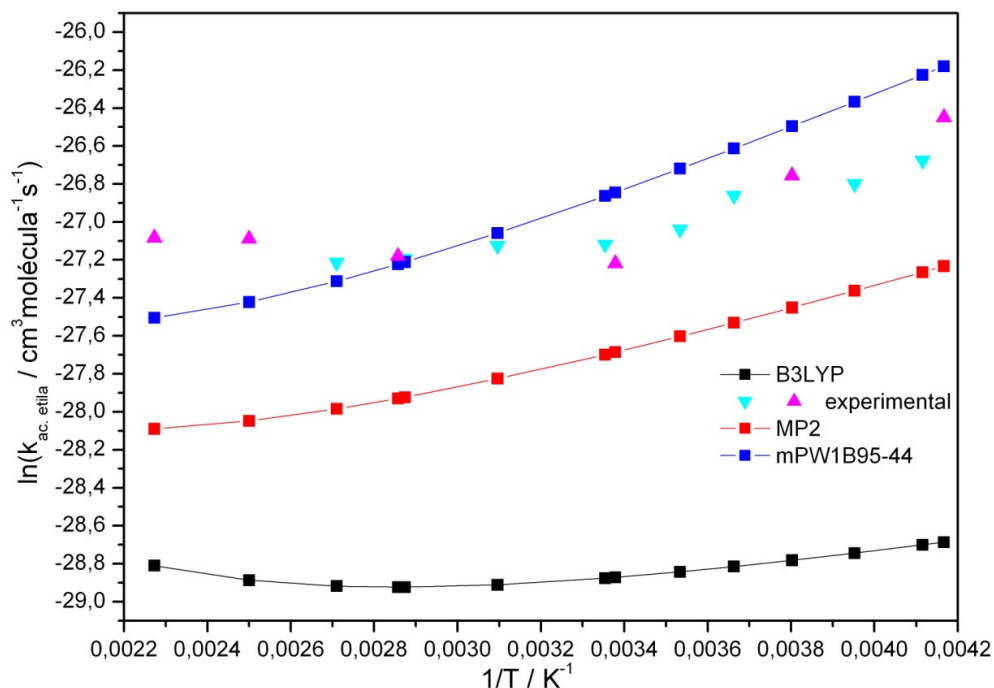


Figura 4.14. Constantes de velocidade canônicas calculadas e experimentais para o acetato de etila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais das ref. (38) e (35).

A Figura 4.9 apresenta os valores de constante para as vias 15a e 15b. Para o acetato de metila a via 15a é a principal via de reação e por isso foi utilizada para verificar qual método de cálculo resulta em valores mais próximos dos experimentais. Dentre os funcionais utilizados para otimização de geometria, os valores de constante obtidos a partir de CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) é o que tem pior desempenho, enquanto que os valores calculados a partir dos resultados de mPW1B95-44/6-31+G(d,p) e mPW1B95-41/6-31+G(d,p) estão mais próximos dos valores experimentais. Como este último funcional mostrou-se melhor ele foi escolhido para os cálculos das demais estruturas das espécies envolvidas nas reações e os cálculos das constantes para o acetato de metila, enquanto que o mPW1B95-44/6-31+G(d,p) não foi utilizado. O uso do método CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) resulta em valores menores do que o CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p). É interessante notar que os valores de constante obtidos a partir do funcional mPW1B95-41/6-31+G(d,p) diminuem com o aumento da temperatura enquanto que os

resultados obtidos com o funcional mPW1B95-44/6-31+G(d,p) e com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) aumentam. Essa diferença de comportamento se deve ao fato da barreira de energia da reação obtida com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) ter um valor negativo, enquanto os outros métodos resultam em uma barreira positiva, como pode ser visto na Tabela 4.6.

Na Figura 4.13 são apresentados os valores de constante de velocidade global para o acetato de metila. Os valores calculados podem ser comparados com os experimentais e mostram que o funcional mPW1B95-41/6-31+G(d,p) fornece os melhores resultados, não só próximos em valor mas quanto ao comportamento da constante com a temperatura, que neste caso diminui entre 243 e 298K aumentando posteriormente a temperaturas maiores. Esse comportamento acaba sendo reproduzido porque, apesar de na via 15a as constantes diminuïrem com o aumento da temperatura, a altas temperaturas as demais vias, cujas constantes aumentam com a temperatura, passam a ter maior importância no valor da constante global. Já os resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) não conseguem prever esse comportamento e resultam em valores baixos de constante de velocidade.

A Figura 4.11 contém os valores de constante para a via 17. Como essa via é a principal responsável pela reação do acetato de etila, foi utilizada para se determinar qual funcional, mPW1B95-41/6-31+G(d,p) ou mPW1B95-44/6-31+G(d,p) seria utilizado no cálculo das demais vias de reação. Como o funcional mPW1B95-44/6-31+G(d,p) resultou em valores mais próximos das constantes de velocidade experimentais, ele foi utilizado nos cálculos das demais vias de reação do acetato de etila. O funcional mPW1B95-41/6-31+G(d,p) sobreestima os valores de constante enquanto que o método CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) resulta nos valores mais baixos em relação aos valores experimentais. Já o método CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) resulta em valores de

constante menores que os valores experimentais. Neste caso todos os métodos resultam em valores de constante que diminuem com o aumento da temperatura, seguindo o mesmo comportamento dos valores experimentais. Esse comportamento se deve ao fato de que os valores das barreiras de energia calculados para a via 17 são negativos, como pode ser observado na Tabela 4.7.

Na Figura 4.14 são apresentados os valores globais de constante de velocidade calculados e os valores experimentais para o acetato de etila, de modo que os valores calculados mais próximos dos experimentais foram obtidos com o método mPW1B95-44/6-31+G(d,p), seguido pelos valores obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p), que estão um pouco abaixo dos valores experimentais. Já o uso do CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) resulta em valores bem menores que os experimentais. Os valores de constante global calculados a partir dos resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) e mPW1B95-44/6-31+G(d,p) diminuem com a elevação da temperatura, entretanto, os resultados obtidos a partir de CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) apresentam um aumento a temperaturas altas, o mesmo comportamento dos valores experimentais. A via principal de reação, 17, apresenta valores de constante de velocidade que diminuem com o aumento da temperatura, mas as curvas apresentadas no Figura 4.14 apresentam uma curvatura devido a colaboração maior das outras constantes resultantes das outras vias de reação na constante global em temperaturas maiores, pois essas outras vias apresentam valores de constante que aumentam com a elevação da temperatura.

É comum que reações envolvendo átomos com massa atômica baixa, como átomos de hidrogênio, sofram o efeito de tunelamento. As reações envolvendo a abstração de hidrogênio pelo radical OH podem sofrer o efeito de tunelamento, levando ao aumento da constante de velocidade, principalmente a baixas temperaturas. Para verificar o efeito do tunelamento nas reações foi utilizada a correção de Eckart. Dois modelos foram estudados:

modelo 1: ocorre a estabilização do intermediário para a posterior reação através do estado de transição, neste caso a constante é calculada considerando-se um pré-equilíbrio entre os reagentes e o intermediário e uma reação posterior com uma barreira de energia iniciando-se no intermediário pré-ET passando pelo estado de transição e terminando no intermediário pós-ET, sendo que esta segunda etapa sofre o efeito de tunelamento.

modelo 2: a reação ocorre sem que o intermediário seja estabilizado, ou seja, a barreira de energia se inicia nos reagentes, passa pelo estado de transição, e termina nos produtos. Este modelo não pode ser aplicado para reações com barreira de energia negativa ou próxima de zero em relação aos reagentes, assim, as principais vias de reação (15a e 17) não sofrem efeito de tunelamento, mas este efeito é considerado nas demais vias.

Na Figura 4.15 são apresentadas as constantes de velocidade sem e com tunelamento, de acordo com o modelo 1, para a via 15a, enquanto que na Figura 4.16 as constantes para a via 17.

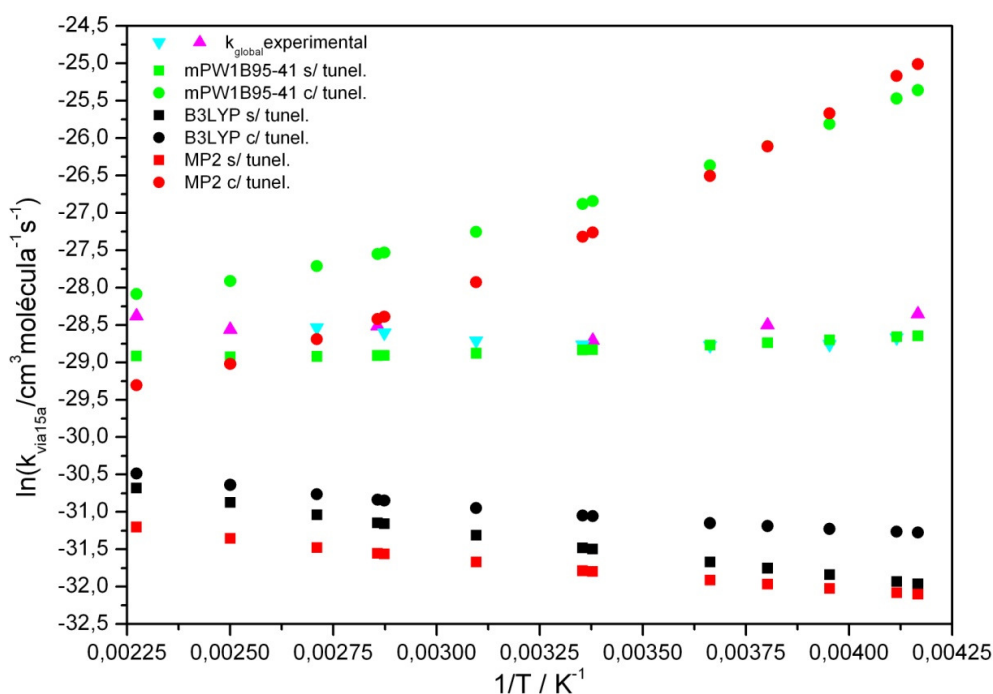


Figura 4.15. Constantes de velocidade canônicas para a via 15a, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 1, dados experimentais das ref. (38) e (35).

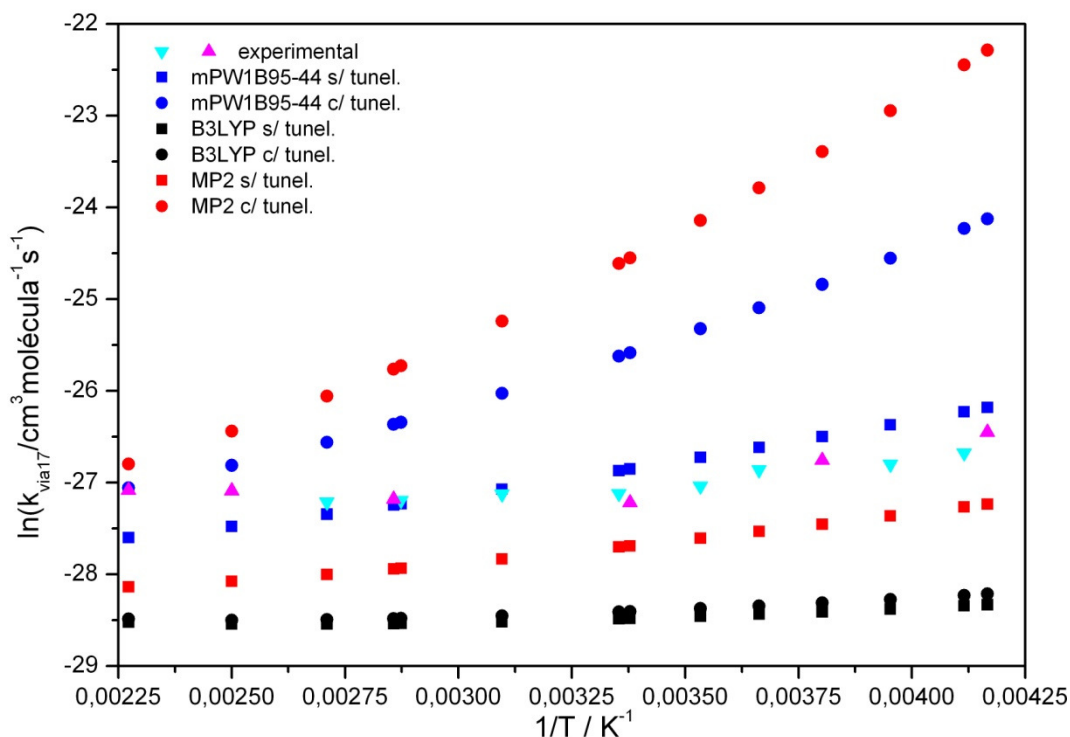


Figura 4.16. Constantes de velocidade canônicas para a via 17, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 1, dados experimentais das ref. (38) e (35).

Como pode ser visto na Figura 4.15 a introdução de efeitos de tunelamento faz com que os valores das constantes de velocidade para a via 15a obtidas com os métodos mPWB95-41/6-31+G(d,p) e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) se afastem dos valores experimentais principalmente a temperaturas baixas, enquanto os valores obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) sofrem pouca modificação. Isto indica que a estabilização do intermediário não é importante para a reação. A maneira como a correção de tunelamento afeta os valores de constante varia bastante de acordo com o método de cálculo de estrutura eletrônica utilizado, e este fato se deve ao valor da frequência vibracional negativa variar bastante de acordo com cada método.

Como pode ser visto na Figura 4.16, de maneira semelhante ao ocorrido com a via 15a, a introdução de efeitos de tunelamento faz com que os valores das constantes de velocidade para a via 17, obtidas com os métodos mpWB95-44/6-31+G(d) e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p), se afastem dos valores experimentais principalmente a temperaturas baixas, enquanto os valores obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) sofrem pouca modificação. Estes resultados também indicam que a estabilização do intermediário não é importante para a reação.

A estrutura dos intermediários para a via 15b, utilizada na obtenção das constantes envolvendo tunelamento, foi a de 52a e, portanto, com $\sigma=2$.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os valores de constantes de velocidade totais para o acetato de metila e etila, respectivamente, utilizando o modelo 2 para a introdução de efeitos de tunelamento.

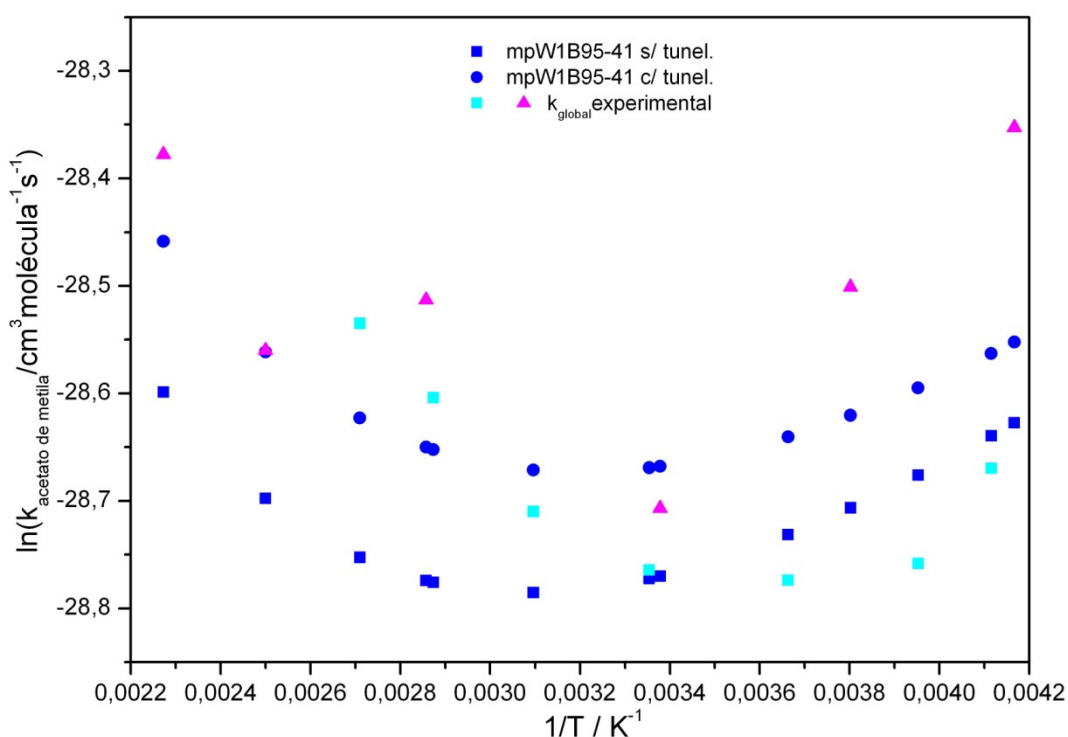


Figura 4.17. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de metila, utilizando o funcional mpW1B65-41 na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 2, dados experimentais das ref. (38) e (35).

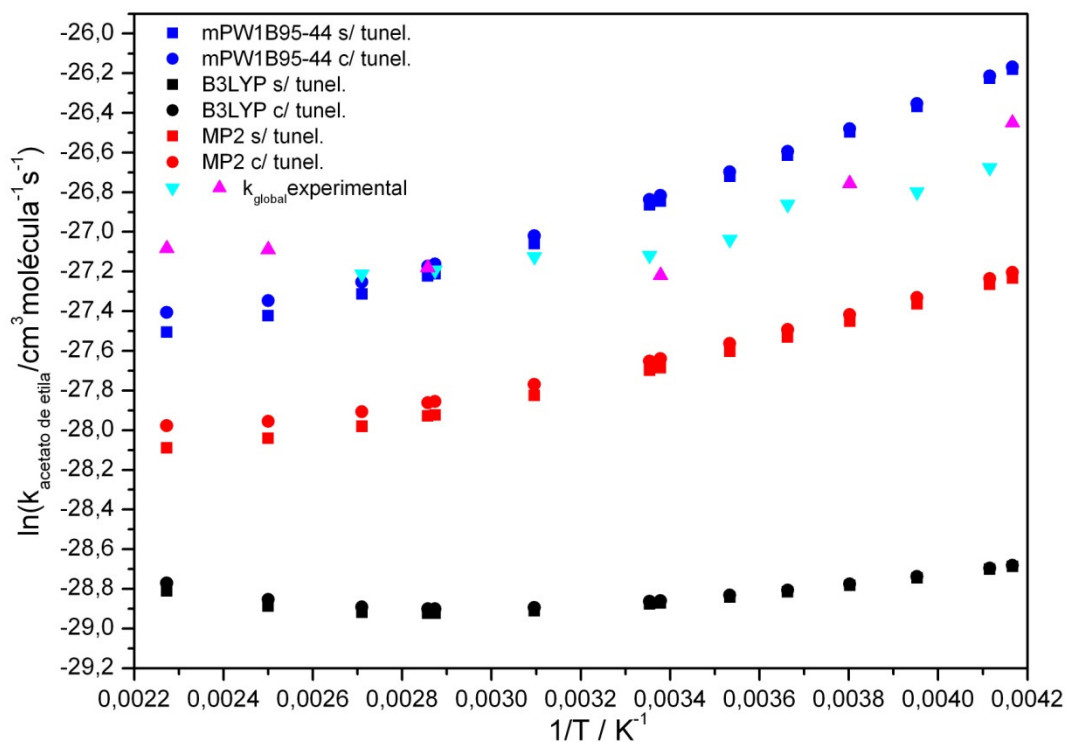


Figura 4.18. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de etila, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. As vias com correção para tunelamento foram obtidas utilizando o modelo 2, dados experimentais das ref. (38) e (35).

Como pode ser visto em ambas as Figuras 4.17 e 4.18, os valores das constantes mudam muito pouco, com um leve aumento de valores com a adição da correção por tunelamento, com uma contribuição um pouco maior a altas temperaturas do que a baixas temperaturas.

Os valores das constantes de velocidade obtidos, utilizando o modelo 2 para a inserção de correção devido ao tunelamento, para cada via, a partir dos resultados obtidos com o método mPW1B95-41/6-31+G(d,p) para o acetato de metila e mPW1B95-44/6-31+G(d,p) para o acetato de etila, são apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16.

Tabela 4.15 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) com as vias 14a, 14b e 15b corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2

T/ K	via14a	via14b	via14 _{total} ^b	% _{via14} ^c	via15a	via15b	via15 _{total} ^d	% _{via15} ^e	Total ^f	exp.
240	1,01E-14	9,01E-15	1,91E-14	4,81	3,63E-13	1,60E-14	3,79E-13	95,19	3,98E-13	4,86E-13 ^g
243	1,02E-14	8,97E-15	1,91E-14	4,86	3,58E-13	1,66E-14	3,75E-13	95,14	3,94E-13	3,54E-13 ^h
253	1,03E-14	8,86E-15	1,92E-14	5,04	3,43E-13	1,90E-14	3,62E-13	94,96	3,81E-13	3,24E-13 ^h
263	1,06E-14	8,83E-15	1,95E-14	5,23	3,31E-13	2,16E-14	3,52E-13	94,77	3,72E-13	4,19E-13 ^h
273	1,10E-14	8,86E-15	1,98E-14	5,44	3,20E-13	2,44E-14	3,45E-13	94,56	3,64E-13	3,19E-13 ^h
296	1,20E-14	9,12E-15	2,11E-14	5,96	3,01E-13	3,20E-14	3,33E-13	94,04	3,55E-13	3,41E-13 ^g
298	1,21E-14	9,16E-15	2,13E-14	6,01	3,00E-13	3,28E-14	3,33E-13	93,99	3,54E-13	3,22E-13 ^h
323	1,36E-14	9,70E-15	2,33E-14	6,61	2,87E-13	4,29E-14	3,30E-13	93,39	3,53E-13	3,40E-13 ^h
348	1,55E-14	1,05E-14	2,60E-14	7,21	2,79E-13	5,51E-14	3,34E-13	92,79	3,60E-13	3,78E-13 ^h
350	1,57E-14	1,05E-14	2,62E-14	7,26	2,79E-13	5,61E-14	3,35E-13	92,74	3,61E-13	4,14E-13 ^g
369	1,74E-14	1,12E-14	2,86E-14	7,71	2,75E-13	6,70E-14	3,42E-13	92,29	3,71E-13	4,05E-13 ^h
400	2,05E-14	1,26E-14	3,31E-14	8,40	2,74E-13	8,76E-14	3,61E-13	91,60	3,94E-13	3,95E-13 ^g
440	2,55E-14	1,48E-14	4,03E-14	9,21	2,77E-13	1,20E-13	3,97E-13	90,79	4,37E-13	4,74E-13 ^g

a: com estrutura 52a como intermediário; b: $k_{\text{via14a}}+k_{\text{via14b}}$; c: $k_{\text{via14total}}/k_{\text{total}}$; d: $k_{\text{via15a}}+k_{\text{via15b}}$; e: $k_{\text{via15total}}/k_{\text{total}}$; f: $k_{\text{via14total}}+k_{\text{via15total}}$; g: ref. (38); h: ref. (35).

Tabela 4.16 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com mPW1B95-44/6-31+G(d,p) com as vias 16a, 16b, 16c, 18a e 18b corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2

T/ K	via16a	via16b	via16c	via16 _{total} ^a	% _{via16} ^b	via17	% _{via17} ^c	via18a	via18b	via18 _{total} ^d	% _{via18} ^e	Total ^f	exp.
240	3,10E-14	9,24E-15	5,36E-15	4,56E-14	1,06	4,26E-12	98,73	4,55E-15	4,53E-15	9,08E-15	0,21	4,32E-12	3,26E-12 ^g
243	3,11E-14	9,55E-15	5,52E-15	4,62E-14	1,12	4,07E-12	98,66	4,54E-15	4,56E-15	9,09E-15	0,22	4,13E-12	2,60E-12 ^h
253	3,15E-14	1,07E-14	6,13E-15	4,83E-14	1,35	3,53E-12	98,40	4,52E-15	4,68E-15	9,21E-15	0,26	3,59E-12	2,30E-12 ^h
263	3,22E-14	1,20E-14	6,84E-15	5,10E-14	1,61	3,10E-12	98,09	4,55E-15	4,85E-15	9,40E-15	0,30	3,16E-12	2,40E-12 ^h
273	3,30E-14	1,35E-14	7,67E-15	5,41E-14	1,92	2,76E-12	97,74	4,61E-15	5,06E-15	9,67E-15	0,34	2,82E-12	2,16E-12 ^h
283	3,41E-14	1,51E-14	8,63E-15	5,78E-14	2,27	2,48E-12	97,33	4,70E-15	5,30E-15	1,00E-14	0,39	2,54E-12	1,81E-12 ^h
296	3,57E-14	1,76E-14	1,01E-14	6,34E-14	2,81	2,18E-12	96,73	4,85E-15	5,67E-15	1,05E-14	0,47	2,26E-12	1,51E-12 ^g
298	3,59E-14	1,81E-14	1,03E-14	6,44E-14	2,91	2,14E-12	96,62	4,88E-15	5,74E-15	1,06E-14	0,48	2,22E-12	1,67E-12 ^h
323	3,98E-14	2,41E-14	1,39E-14	7,78E-14	4,23	1,75E-12	95,13	5,30E-15	6,64E-15	1,19E-14	0,65	1,84E-12	1,66E-12 ^h
348	4,46E-14	3,18E-14	1,86E-14	9,50E-14	5,95	1,49E-12	93,20	5,85E-15	7,76E-15	1,36E-14	0,85	1,60E-12	1,55E-12 ^h
350	4,50E-14	3,25E-14	1,91E-14	9,66E-14	6,10	1,47E-12	93,03	5,90E-15	7,86E-15	1,38E-14	0,87	1,58E-12	1,57E-12 ^g
369	4,93E-14	3,98E-14	2,36E-14	1,13E-13	7,72	1,33E-12	91,23	6,41E-15	8,88E-15	1,53E-14	1,05	1,46E-12	1,52E-12 ^h
400	5,73E-14	5,44E-14	3,30E-14	1,45E-13	10,88	1,17E-12	87,75	7,40E-15	1,09E-14	1,82E-14	1,37	1,33E-12	1,72E-12 ^g
440	6,98E-14	7,90E-14	4,93E-14	1,98E-13	15,82	1,03E-12	82,34	8,96E-15	1,40E-14	2,30E-14	1,84	1,25E-12	1,73E-12 ^g

a: $k_{\text{via16a}} + k_{\text{via16b}} + k_{\text{via16c}}$; b: $k_{\text{via16total}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via17}}/k_{\text{total}}$; d: $k_{\text{via18a}} + k_{\text{via18b}}$; e: $k_{\text{via18total}}/k_{\text{total}}$; f: $k_{\text{via16total}} + k_{\text{via17}} + k_{\text{via18total}}$; g: ref. (38); h: ref. (35).

Comparando os valores das Tabelas 4.15 e 4.16 com os das Tabelas 4.11 e 4.14, observamos que ocorre um aumento nos valores das constantes de velocidade para as vias 14a, 14b, 15b, 16a, 16b, 16c, 18a e 18b com a adição do efeito de tunelamento. Entretanto, estas vias ainda possuem baixa participação no valor total da constante de velocidade.

El Boudali *et al.* (35) obtiveram, além dos resultados experimentais, valores de constantes de velocidade calculados com o método de relação estrutura-atividade (*structure-activity relationship*, SAR) (68;90). Neste método o valor total da constante é dado pela soma de fatores que correspondem a cada grupo da molécula que sofre reação (CH₃ na porção carboxilato, CH₂ e CH₃ na porção alcóxido).

A Tabela 4.17 contém os valores de constante obtidos com o método SAR e os valores calculados neste trabalho. Os valores de constantes obtidos com SAR estão próximos dos valores experimentais e indicam que a reação ocorre predominantemente no grupo CH₃ da porção alcóxido do acetato de metila e no grupo CH₂ da porção alcóxido do acetato de etila e, para este acetato, o grupo CH₃ da porção alcóxido é mais reativo que o mesmo grupo ligado à porção carboxilato da molécula.

A ordem de reatividade dos grupos das moléculas de acetato obtidas com o método SAR e através de nossos cálculos é a mesma e indica que a reatividade do grupo (CH₂ ou CH₃) ligado diretamente ao oxigênio é maior que a reatividade observada nos alcanos (fatores de substituintes >1).

Tabela 4.17 - Cálculo das constantes utilizando o método SAR para as reações dos acetatos de metila e etila, k_1 representa a constante para a reação de OH com o grupo CH_3 ligado ao grupo carboxilato, k_2 a constante para a reação com o grupo CH_2 e k_3 a constante para a reação com o grupo CH_3 do alcóxido, em unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dados a 298 K

id	ataque ao CH_3 do carboxilato	ataque ao CH_2	ataque ao CH_3 do alcóxido	k_{total}	k_{exp}	ref.
		acetato de metila				
1 ^a	$k_1 = k_{\text{prim}}\text{F}(-\text{C}(\text{O})\text{OR}) = 1,0\text{E}-13$		$k_3 = k_{\text{prim}}\text{F}(-\text{OC}(\text{O})\text{R}) = 2,2\text{E}-13$	3,2E-13	3,22E-13	(35)
	$k_{\text{via14}}(\text{sem túnel.}) = 3,16\text{E}-15$		$k_{\text{via15}}(\text{sem túnel.}) = 3,16\text{E}-13$	3,20E-13		
	$k_{\text{via14}}(\text{com túnel.}) = 2,13\text{E}-14$		$k_{\text{via15}}(\text{com túnel.}) = 3,33\text{E}-13$	3,54E-13		
		acetato de etila				
2 ^b	$k_1 = k_{\text{prim}}\text{F}(-\text{C}(\text{O})\text{OR}) = 1,0\text{E}-13$	$k_2 = k_{\text{sec}}\text{F}(-\text{OC}(\text{O})\text{R})\text{F}(\text{CH}_3) = 1,49\text{E}-12$	$k_3 = k_{\text{prim}}\text{F}(\text{CH}_2) = 1,7\text{E}-13$	1,76E-12	1,67E-12	(35)
	$k_{\text{via18}}(\text{sem túnel.}) = 1,14\text{E}-15$	$k_{\text{via17}}(\text{sem túnel.}) = 2,14\text{E}-12$	$k_{\text{via16}}(\text{sem túnel.}) = 1,27\text{E}-14$	2,16E-12		
	$k_{\text{via18}}(\text{com túnel.}) = 1,06\text{E}-14$		$k_{\text{via16}}(\text{com túnel.}) = 6,44\text{E}-14$	2,22E-12		

a: $k_{\text{prim}}=1,36\text{E}-13$, $\text{F}(-\text{C}(\text{O})\text{OR})=0,74$, $\text{F}(-\text{OC}(\text{O})\text{R})=1,6$, k_{via14} e k_{via15} obtidos com mPW1B95-41/6-31+G(d,p); b: $k_{\text{prim}}=1,36\text{E}-13$, $k_{\text{sec}}=9,34\text{E}-13$, $\text{F}(-\text{C}(\text{O})\text{OR})=0,74$, $\text{F}(-\text{OC}(\text{O})\text{R})=1,6$, $\text{F}(\text{CH}_3)=1$, k_{via18} , k_{via17} e k_{via16} obtidos com mPW1B95-44/6-31+G(d,p).

Entretanto a reatividade dos grupos CH_3 da porção carboxilato, para ambos os acetatos, e do mesmo grupo da porção alcóxido do acetato de etila, é menor, de acordo com nossos cálculos, do que os resultados obtidos pelo método SAR. Enquanto este método apresenta valores de constante de velocidade para estes grupos da ordem de $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nossos cálculos apresentam valores da ordem de 10^{-15} na $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para as constantes de velocidades calculadas sem a aproximação para efeitos de tunelamento e, para os valores das constantes considerando este efeito, a ordem de grandeza passa a ser de 10^{-14} .

Considerando que nosso valor calculado de constante de velocidade para o acetato de metila, considerando o efeito de tunelamento, é maior que o valor experimental com um fator $k_{\text{exp.}}/k_{\text{calc.}}$ de 0,910, podemos corrigir os valores das constantes obtidos com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) para as vias 14 e 15 e obter os fatores de substituintes para os cálculos com o método SAR. Assim obtemos os fatores $F(-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3) = 0,1425$ e $F(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 2,23$. Já para o acetato de etila, considerando que nosso valor calculado, incluindo o efeito de tunelamento, está acima do valor experimental com um fator $k_{\text{exp.}}/k_{\text{calc.}}$ de 0,753 e corrigindo os valores de constante obtidos com mPW1B95-44/6-31+G(d,p) para as vias 16, 17 e 18, obtemos os fatores $F(-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 0,0586$, $F(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 1,72$ e $F(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-) = 0,0703$.

4.2.1 Comparação com resultados anteriores da reação com acetato de metila

Dois artigos foram publicados com uma análise teórica para a reação do acetato de metila com o radical OH. No trabalho de Yang *et al.* (51), são obtidas as estruturas dos estados de transição e intermediários pré e pós estado de transição para duas vias de ataque ao hidrogênio do grupo CH_3 da porção alcóxido (uma com o OH no plano da molécula e outra fora do plano) e uma para o ataque ao hidrogênio do grupo CH_3 da porção carboxilato. Já no

trabalho de Jørgensen, *et al.* (52), além dessas vias foi encontrada mais uma para a reação com o hidrogênio do grupo CH₃ da porção carboxilato (com o OH no plano da molécula).

Nossos resultados confirmam os resultados de Jørgensen, *et al.* (52), com duas vias de reação pra cada grupo CH₃, assim como confirma os resultados de ambos os trabalhos anteriores, de que a reação ocorre predominantemente com a abstração de hidrogênio na porção alcóxido da molécula. A Tabela 4.18 contém um resumo das estruturas e energias para as vias de reação do acetato de metila com OH obtidos por Yang *et al.* (51), Jørgensen, *et al.* (52) e nossos resultados.

No trabalho de Yang *et al.* (51), as geometrias das moléculas foram obtidas com MP2/6-311G(d,p) e as energias com MC-QCISD. As constantes de velocidade foram obtidas através do método variacional e correções de tunelamento de pequena curvatura (small-curvature tunneling, SCT) foram adicionadas. Os valores de constantes de velocidade obtidos por eles ficam bem próximos dos valores experimentais, mas não acompanham o aumento dos valores experimentais a baixas temperaturas. Os cálculos deles indicam que a reação ocorre preferencialmente na porção alcóxido da molécula de acetato de metila.

No trabalho, de Jørgensen, *et al.* (52), as geometrias e energias das moléculas foram obtidas com vários métodos, mas os que obtiveram resultados mais próximos dos experimentais foram CBS-QB3 e CCSD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/aVTZ. As constantes de velocidade canônicas foram obtidas através da teoria convencional do estado de transição e o efeito de tunelamento foi incluído através da correção de Wigner. Ao contrário dos resultados de Yang *et al.* (51), os valores de constante obtidos a partir de CBS-QB3 apresentam um aumento a baixas temperaturas, sendo este aumento bastante acentuado quando a correção para tunelamento é adicionada, o que afasta os valores calculados dos experimentais, já os valores de constante obtidos a partir dos resultados de CCSD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/aVTZ, não é observado um aumento nos valores das constantes a baixas

temperaturas, mas esse aumento é observado quando é feita a inclusão da correção de tunelamento, entretanto esse aumento é bastante acentuado e afasta os valores calculados dos experimentais. Jørgensen, *et al.* (52) também concluem que o ataque ao hidrogênio do grupo CH₃ da porção alcóxido é predominante, respondendo por cerca de 96% da reação.

Tabela 4.18 - Estruturas, barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol⁻¹, para o acetato de metila

	Yang et. al.		Jørgensen, et. al.			nossos	
	Id ^a	ΔH ^b	Id ^a	ΔH ^c	ΔH ^d	Id ^a	ΔH ^e
CH ₃ COOCH ₃ +OH	1 + 47	0,00	1 + 47	0,00	0,00	1 + 47	0,00
préETvia14a			48b		-2,96	48b	-3,14
ETvia14a			49a	3,24	2,54	49a	2,76
pósETvia14a			50a		-22,88	50a	-20,15
préETvia14b	48a	-4,69	48a		-4,95	48a	-5,59
ETvia14b	49b	4,33	49b	3,28	2,24	49b	2,59
pósETvia14b	50b					50b	-22,41
pósETvia14b'	50c	-25,05	50c		-23,66	50c	-21,78
CH ₂ COOCH ₃ +H ₂ O	51a+31	-21,68	51a+31	-17,59	-20,26	51a+31	-17,12
préETvia15a	52a	-4,24	52a		-4,42	52a	-5,09
ETvia15a	53a	1,66	53a	0,47	-0,11	53a	-0,36
pósETvia15a	54c	-23,12	54c		-22,33	54a	-21,45
préETvia15b	52b	-2,53	52b		-2,96	52a	-5,09
ETvia15b	53b	4,90	53b	3,29	3,45	53b	2,49
pósETvia15b	54b	-22,31	54d		-20,97	54a	-21,45
CH ₃ COOCH ₂ +H ₂ O	44+31	-21,14	44+31		-19,43	44+31	-16,73

a: número da estrutura apresentada na figura 4.1; b: valores de energia obtidos com MC-QCISD//MP2/6-311G(d,p) corrigidos com EPZ obtido com MP2/6-311G(d,p), da ref. (51); c: valores de energia obtidos com CCSD(T)/VTZ//BH&HLYP/aVTZ corrigidos com EPZ obtido com BH&HLYP/aVTZ, da ref. (52); d: valores de energia obtidos CBS-QB3; e: valores de energia obtidos com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) e corrigidos com EPZ.

A Tabela 4.19 contém os valores de constantes de velocidade a 298K obtidos por Yang *et al.* (51) e Jørgensen, *et al.* (52) comparados com os nossos valores e os experimentais.

Tabela 4.19 - Constantes de velocidade total, k_{total} , a 298K e de acordo com cada via (k_{14a} , k_{14b} , k_{15a} , k_{15b}) em $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$, obtidas por Yang et. al., Jørgensen, et. al., neste trabalho e os valores experimentais.

Yang ^a	Jørgensen ^b	Jørgensen ^c	nossos ^d	experimentais
		sem tunelamento		
	$k_{14a} = 2,79 \cdot 10^{-15}$	$k_{14a} = 1,68 \cdot 10^{-15}$	$k_{14a} = 2,01 \cdot 10^{-15}$	
	$k_{14b} = 1,73 \cdot 10^{-15}$	$k_{14b} = 1,26 \cdot 10^{-15}$	$k_{14b} = 1,15 \cdot 10^{-15}$	
	$k_{15a} = 1,77 \cdot 10^{-13}$	$k_{15a} = 8,90 \cdot 10^{-14}$	$k_{15a} = 3,00 \cdot 10^{-13}$	$3,22 \cdot 10^{-13e}$
	$k_{15b} = 2,42 \cdot 10^{-15}$	$k_{15b} = 1,94 \cdot 10^{-15}$	$k_{15b} = 1,62 \cdot 10^{-14}$	
	$k_t = 1,84 \cdot 10^{-13}$	$k_t = 9,39 \cdot 10^{-14}$	$k_t = 3,20 \cdot 10^{-13}$	
		com tunelamento		
	$k_{14a} = 5,38 \cdot 10^{-15}$	$k_{14a} = 7,64 \cdot 10^{-15}$	$k_{14a} = 1,21 \cdot 10^{-14}$	
	$k_{14b} = 4,31 \cdot 10^{-15}$	$k_{14b} = 5,72 \cdot 10^{-15}$	$k_{14b} = 9,16 \cdot 10^{-15}$	
$k_{\text{total}} = 3,26 \cdot 10^{-13}$	$k_{15a} = 3,24 \cdot 10^{-13}$	$k_{15a} = 4,09 \cdot 10^{-13}$	$k_{15a} = 3,00 \cdot 10^{-13}$	$3,22 \cdot 10^{-13e}$
	$k_{15b} = 2,73 \cdot 10^{-15}$	$k_{15b} = 7,28 \cdot 10^{-15}$	$k_{15b} = 3,28 \cdot 10^{-14}$	
	$k_t = 3,36 \cdot 10^{-13}$	$k_t = 4,30 \cdot 10^{-13}$	$k_t = 3,54 \cdot 10^{-13}$	

a: MC-QCISD//MP2/6-311G(d,p) com correção para tunelamento e ET encontrado variacionalmente, referencia (51); b: CBS-QB3 referencia (52); c: CCSD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/aVTZ referencia (52); d: mPW1B95-41/6-31+G(d,p); e: ref. (35)

4.3 Conclusões

Nossos resultados comprovam que as vias 15 e 17 são as vias predominantes de reação, responsáveis por mais de 93% e 96%, respectivamente (a 298K) do valor da constante final, em concordância com os resultados experimentais (36). Para o acetato de etila, o ataque do radical OH ao hidrogênio do grupo CH_2 é favorecido em relação ao ataque ao hidrogênio do grupo CH_3 adjacente, que por sua vez é um pouco mais favorecido em relação ao ataque ao grupo CH_3 da porção carboxilato da molécula. Também, para o acetato de metila, o ataque ao hidrogênio do CH_3 da porção alcóxido é favorecido em relação ao grupo CH_3 ligado ao grupo carboxilato.

As barreiras de energia para as reações são baixas, sendo a maior, de $4,49 \text{ kcal mol}^{-1}$, observada para a via 16c. A via 15 tem barreira de energia próximo a zero e assim, pequenas variações nos valores das energias obtidas em cada método de cálculo causam diferenças no comportamento das constantes em função da temperatura, sendo que a constante de velocidade diminui com o aumento da temperatura para os resultados obtidos com mPW1B95-41/6-31+G(d,p) e aumenta para os valores obtidos com os outros métodos. O fato dos valores de constante de velocidade experimentais apresentarem uma diminuição e em seguida uma elevação com o aumento da temperatura indica que a barreira de energia para a reação deve ser muito próxima de zero. Isso indica a necessidade de se obter valores muito exatos de energia para essas reações o que gerou a necessidade de se testar vários métodos de cálculo para a obtenção das estruturas e energias das moléculas.

Os valores de constante de velocidade calculados mais próximos dos experimentais, e que têm o mesmo comportamento em função da temperatura, foram obtidos a partir dos resultados com o funcional mPW1B95-41/6-31+G(d,p) para o acetato de metila. Para o acetato de etila, os resultados obtidos a partir do funcional mPW1B95-44/6-31+G(d,p) são mais próximos dos experimentais, mas os valores de constantes calculadas distanciam-se dos valores experimentais, tornando-se menores, em temperaturas altas e maiores em temperaturas mais baixas. Já os resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p), para este acetato, apresentam comportamento em função da temperatura igual aos valores experimentais, mas sempre em valores menores que estes.

Considerar que as reações ocorrem em duas etapas, a primeira com um pré-equilíbrio entre reagentes e o intermediário anterior ao estado de transição, e uma segunda etapa onde este intermediário reage através do estado de transição, sendo considerado o efeito de tunelamento, não leva a uma aproximação dos valores calculados em relação aos valores experimentais para os métodos mPW1B95-41/6-31+G(d,p), mPW1B95-44/6-31+G(d,p) e

CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) e sim a uma maior diferença entre estes valores, principalmente a temperaturas baixas. Já para os resultados obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) a mudança nos valores das constantes de velocidade é pequena. Esses resultados indicam que a reação ocorre em uma única etapa, ou seja, os intermediários têm uma vida curta e não entram em equilíbrio térmico através de choques com outras moléculas, o que levaria a um mecanismo de duas etapas (estabilização do intermediário seguido pela reação deste intermediário para formar os produtos).

Todas as reações são exotérmicas e os intermediários que ocorrem antes e após os estados de transição também têm energia abaixo dos reagentes. Entretanto, em alguns processos não foi possível determinar uma estrutura única para esses intermediários, sendo que em alguns casos foi obtido um intermediário diferente para uma via de acordo com o método de cálculo empregado, ou até mesmo mais de uma estrutura de intermediário para uma via e um único método.

Comparando os valores de constante de velocidade obtidos para o acetato de metila ou etila a partir dos resultados de um determinado método, CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) ou CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p), observamos que a reatividade do acetato de etila é maior que a do acetato de metila.

Os valores de constante de velocidade obtidos pelo método SAR, apesar de indicarem corretamente a ordem de reatividade dos hidrogênios dos acetatos e resultar em valores de constante total próximos aos valores experimentais, sobreestimam a reatividade dos hidrogênios dos grupos CH₃ na porção carboxilato, em ambos os acetatos, e na porção etóxido do acetato de etila quando comparada às reatividades calculadas neste trabalho. Entretanto, os valores de constantes calculadas incluindo a aproximação para efeito de tunelamento ficam mais próximos dos valores obtidos com SAR para esses grupos.

Em relação a cálculos teóricos realizados anteriormente para a obtenção das constantes de velocidade para o acetato de metila, nossos resultados coincidem com os de Jørgensen, *et al.* (52) e Yang *et al.* (51), quando ao fato de que a reação ocorre predominantemente com a abstração do hidrogênio do grupo CH₃ na porção alcóxido da molécula. Nossos resultados coincidem com os de Jørgensen, *et al.* (52) quanto ao número de estados de transição para cada via, prevendo duas possibilidades, em contraste com os resultados de Yang *et al.* (51) que prevêem apenas uma possibilidade de estado de transição para a via14 e duas para a via15.

5 Reações de Cl com acetatos

5.1 Metodologia

Do mesmo modo que para as reações com radical OH, as estruturas dos estados de transição, reagentes e produtos das reações dos acetatos com átomos de cloro foram obtidas através de cálculos utilizando o funcional de densidade B3LYP e bases 6-31G(d). As estruturas dos estados de transição foram utilizadas em cálculos de coordenada intrínseca de reação, IRC, empregando o mesmo funcional e base, e em reotimizações com método e bases MP2/6-31G(d) seguidas, também, de cálculos IRC com o mesmo método e bases. As estruturas finais destes cálculos, tanto no sentido dos produtos, quanto dos reagentes, foram utilizadas para cálculos posteriores com os funcionais B3LYP/6-31G(d), BHandHLYP/6-31G(d) e método *ab initio* MP2/6-31G(d), com o objetivo de encontrar os intermediários anteriores, do reagente com o radical Cl, e posteriores, do radical derivado do éster e HCl, ao estado de transição.

As estruturas de estados de transição e intermediários, além dos reagentes e produtos, obtidas com B3LYP/6-31G(d) foram reotimizadas utilizando B3LYP/6-311++G(3df,p) e as estruturas obtidas com MP2/6-31G(d) foram reotimizadas com MP2/6-311++G(d,p). As energias foram calculadas com método e base CCSD(T)/cc-pVTZ, utilizando as estruturas obtidas nesses cálculos.

Além de cálculos com MP2 e B3LYP, foram feitos cálculos para a obtenção de estruturas e energias utilizando o funcional BHandHLYP com bases 6-311+G(d,p) a partir das estruturas obtidas com BHandHLYP/6-31G(d). A razão da escolha desse funcional foi o fato de o mesmo já ter sido utilizado em cálculo de reações de compostos orgânicos com Cl (99). Também foram testados os funcionais mPW1B95-41/6-31+G(d,p) e mPW1B95-44/6-31+G(d,p).

5.2 Resultados e discussão

Em alguns casos, foram encontradas estruturas de intermediários diferentes, dependendo do método de cálculo ou, ainda, mais de uma estrutura foi encontrada para um método de cálculo, como pode ser observado na Tabela 5.2. Entretanto, para as vias 20, 21, 23a e 23b os intermediários pré estados de transição, resultaram em energia maior que os reagentes para os resultados com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p), o que não é esperado para um intermediário entre reagentes e produtos. Como pode ser observado na Tabela 5.2, para estas vias as estruturas encontradas com MP2/6-311++G(d,p) e BHandHLYP/6-311+G(d,p) foram diferentes daquelas encontradas com B3LYP/6-311++G(3df,p), sendo que com este último método as estruturas desses intermediários eram semelhantes à aquelas dos estados de transição, apesar de não apresentarem frequências negativas. Por isso, para esses intermediários foram utilizadas estruturas calculadas com MP2/6-311++G(d,p) (as mesmas também foram obtidas com BHandHLYP/6-311+G(d,p)) em cálculos com B3LYP/6-311++G(3df,p) para a construção do diagrama da superfície de energia potencial dessas reações (Figuras 5.2 a 5.7, Tabelas 5.3 e 5.4).

As barreiras de energia para cada via são apresentadas nas Tabelas 5.3 e 5.4 para os acetatos de metila e etila respectivamente. As estruturas de estados de transição e intermediários são apresentadas na Figura 5.1 e a numeração de cada molécula indica qual a posição da mesma nas Figuras 5.2 a 5.7, com os diagramas de energia para as reações. As constantes de velocidades canônicas calculadas são apresentadas nas Tabelas 5.5 a 5.10 e Figuras 5.8 a 5.14. No Apêndice A são apresentados os valores de energia, EPZ, S^2 e Teste T1 obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica.

A Figura 5.5 contém o diagrama de energia para a via 22 utilizando CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p). A partir dos resultados de IRC a estrutura do pré estado de transição seria a de número 78d, entretanto o valor de energia desta estrutura é maior que a do

estado de transição. Mesmo considerando a outra estrutura deste intermediário obtida com MP2/6-311++G(d,p) e BHandHLYP/6-311+G(d,p), de número 78a, a energia também é maior que a do estado de transição.

Diferentemente das reações com OH, não foram encontradas orientações diferentes do átomo de cloro em relação aos acetatos, que levariam a diferentes estados de transição, com a exceção da via 23, que apresenta 2 estados de transição que levam aos mesmos produtos e essas vias são identificadas como via 23a e via 23b.

As Figuras 5.8 a 5.12 contêm as constantes canônicas para as vias de acordo com os diferentes métodos computacionais utilizados. Os valores de constantes calculados para as várias vias resultam nas vias 20 e 22 como as predominantes de reação, responsáveis por mais de 99% do valor da constante final, para o acetato de metila e 97% para o acetato de etila, a 298K. Como pode ser observado nas Tabelas 5.4 a 5.10, o valor final da constante é dado pela soma das constantes para cada acetato e é apresentado nas Figuras 5.13 e 5.14, juntamente com os valores experimentais. A função de partição eletrônica do Cl foi obtida considerando-se o estado fundamental e o primeiro estado excitado, a 881 cm^{-1} , através da equação $q_e = 4 + 2 \cdot \exp(-881/(k_b T))$ (100).

Os valores de fator estatístico ou de simetria, σ , utilizados para a obtenção dessas constantes de velocidade são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores de fator de simetria, σ , para as reações dos acetatos com Cl

via	σ
19	2
20	2
21	2
22	2
23a	2
23b	1

Tabela 5.2 - Intermediários determinados a partir dos cálculos de IRC para o acetato de metila e etila

via19					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e
70a	68c	68c	70a	70c	70a
70a	70c	70a	68b	68c	68c
via20					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e
72c	72a	72a	74d	74d	74d
74d	74d	74d	72c	72a	72a
via21					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e
75c	75b	75a	77d	77c	77a
77d	77c	77a	75c	75b	75b
via22					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e
78d	78a	78a	80d	80d	80d
78d	80d	80d	78d	78a	78a
via23a					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e
81a	75b	75b	83d	83c	83c
83d	83c	83c	81a	75b	75b
via23b					
IRC com MP2 ^a			IRC com B3LYP ^b		
B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e	B3LYP ^c	MP2 ^d	BHandHLYP ^e
83d	83e	83c	81b	81c	81c
81b	81c	78a	83d	83e	83c

a: MP2/6-31G(d); b: B3LYP/6-31G(d); c: B3LYP/6-311++G(3df,p); d: MP2/6-311++G(d,p); e: BHandHLYP/6-311+G(d,p)

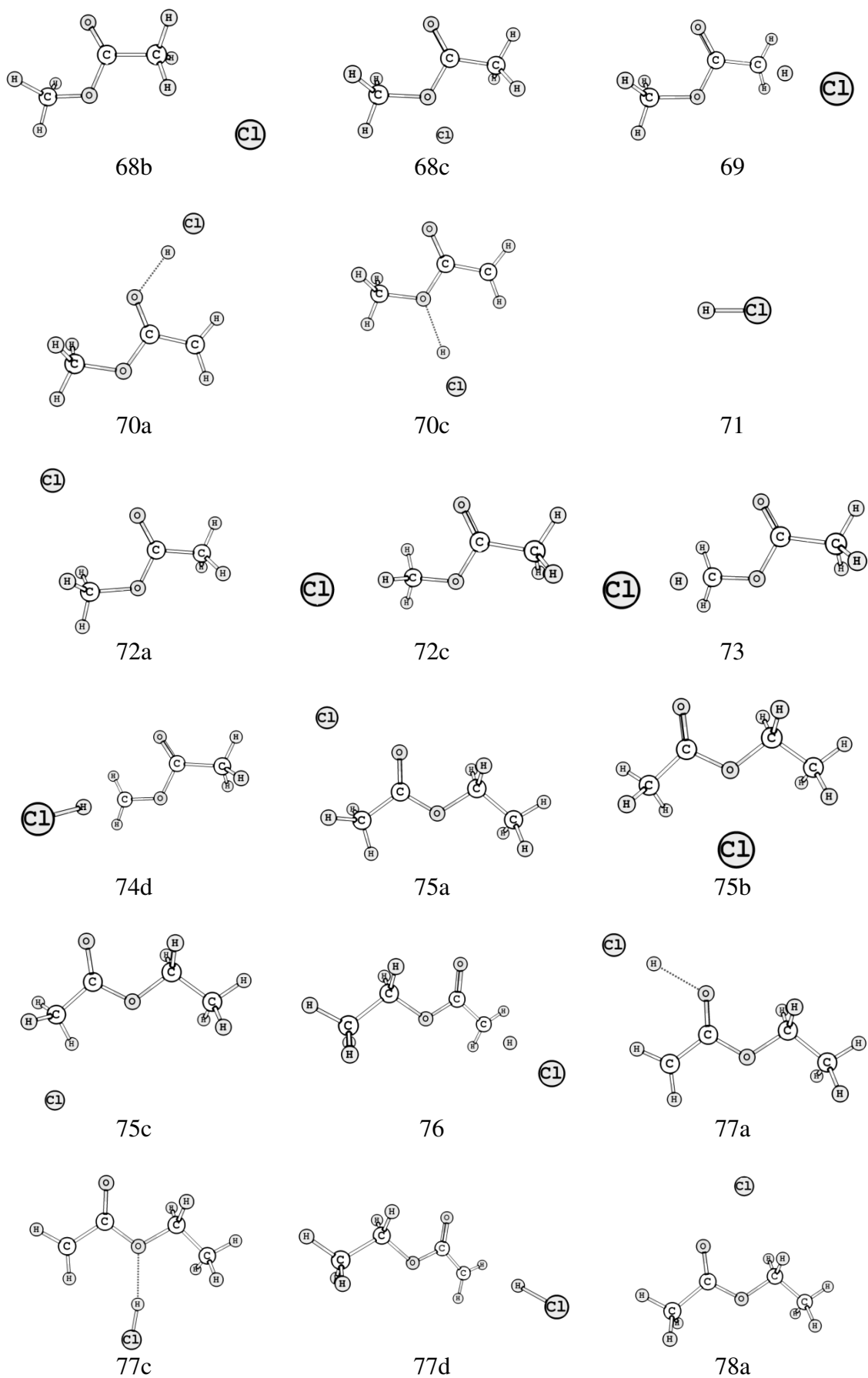


Figura 5.1. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição (continua).

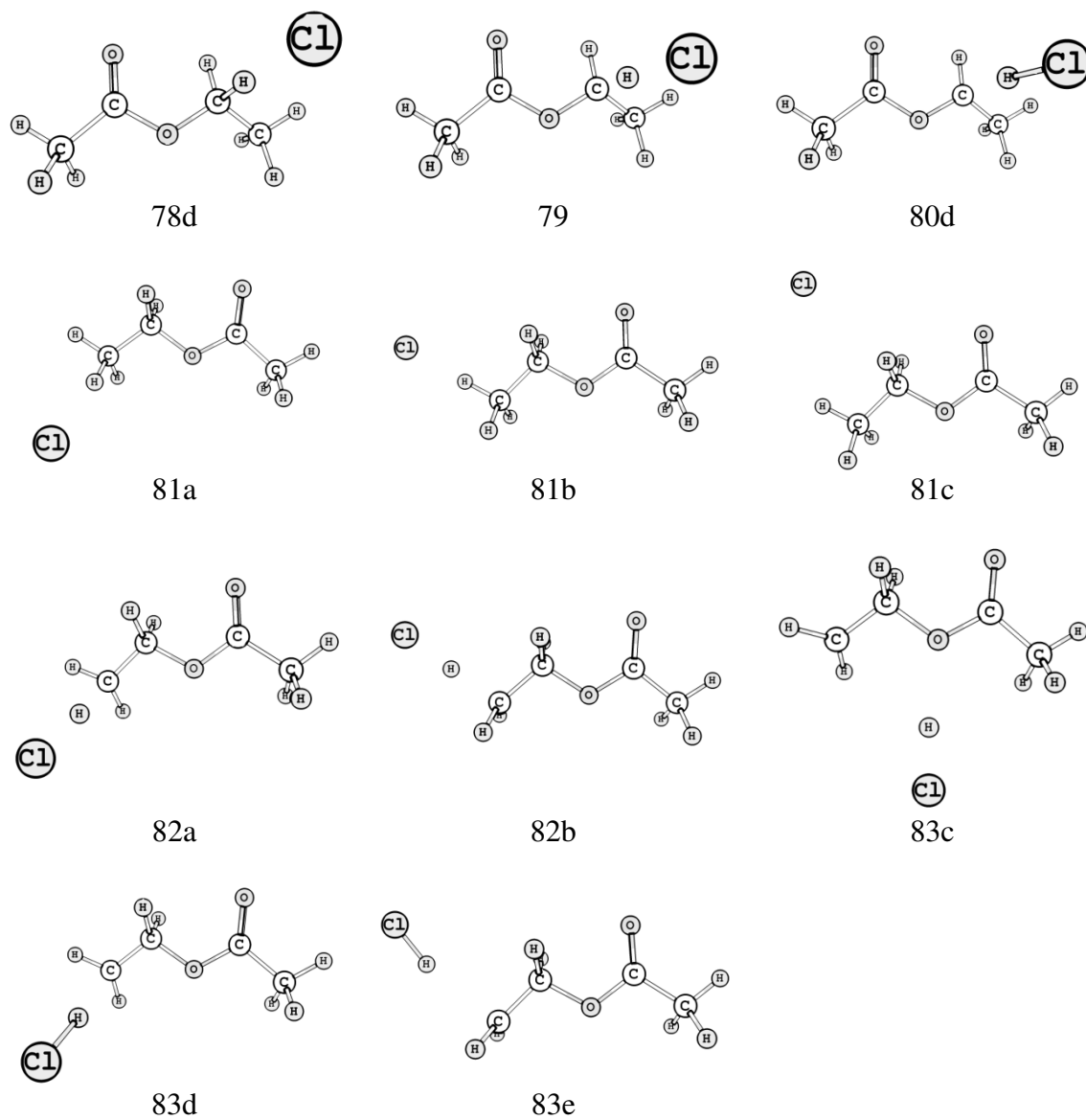


Figura 5.1. Estruturas de reagentes, produtos, intermediários e estados de transição (conclusão).

Tabela 5.3 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol⁻¹, para o acetato de metila

	id ^a	CCSDT//B3LYP ^b	CCSDT//MP2 ^c	BHandHLYP ^d
CH ₃ CO ₂ CH ₃ +Cl	1 + 67	0,0	0,0	0,0
preETvia19	68c	-2,2	-2,5	-2,4
ETvia19	69	3,9	4,3	5,3
posETvia19	70a	-8,4	-	-8,4
posETvia19'	70c	-	-7,1	-
CH ₂ CO ₂ CH ₃ + HCl	51 + 71	-3,2	-2,8	-3,0
preETvia20	72a	-1,8	-2,6	-2,9
ETvia20	73	0,4	0,7	1,6
posETvia20	74d	-3,4	-4,2	-2,2
CH ₃ CO ₂ CH ₂ + HCl	44 + 71	-2,7	-2,3	-1,8

a: número da estrutura apresentada na figura 5.1; b: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) corrigidos com EPZ obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p); c: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) corrigidos com EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p); d: valores de energia obtidos com BHandHLYP/6-311+G(d,p) e corrigidos com EPZ obtido com BHandHLYP/6-311+G(d,p).

Tabela 5.4 - Barreiras de energia e entalpia de reação a 0K, em kcal mol⁻¹, para o acetato de etila

	id ^a	CCSDT//B3LYP ^b	CCSDT//MP2 ^c	BHandHLYP ^d
CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃ +Cl	27a + 67	0,0	0,0	0,0
preETvia21	75b	-2,4	-2,6	-2,0
preETvia21'	75a	-3,1	-	-4,1
ETvia21	76	3,7	4,1	5,0
posETvia21	77a	-	-	-8,6
posETvia21'	77c	-	-6,7	-
posETvia21''	77d	-3,7	-	-
CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃ + HCl	66 + 71	-3,2	-2,8	-3,0
preETvia22	78a	-2,0	-2,8	-3,1
preETvia22'	78d	-0,8	-	-
ETvia22	79	-2,8	-1,7	-1,7
posETvia22	80d	-6,4	-6,5	-5,3
CH ₃ CO ₂ CHCH ₃ + HCl	62 + 71	-4,1	-3,8	-3,8
preETvia23a	75b	-2,4	-2,6	-2,0
ETvia23a	82a	2,1	2,7	3,0
posETvia23a	83c	-	-3,1	-2,0
posETvia23a'	83d	-0,9	-	-
preETvia23b	78a	-2,0	-	-3,1
preETvia23b'	81c	-	-0,5	-0,1
ETvia23b	82b	3,4	3,5	4,5
posETvia23b	83d	-0,9	-	-
posETvia23b'	83c	-	-	-2,0
posETvia23b''	83e	-	0,3	-
CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₂ + HCl	58 + 71	0,4	0,6	0,8

a: número da estrutura apresentada na figura 5.1; b: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) corrigidos com EPZ obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p); c: valores de energia obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) corrigidos com EPZ obtido com MP2/6-311++G(d,p); d: valores de energia obtidos com BHandHLYP/6-311+G(d,p) e corrigidos com EPZ obtido com BHandHLYP/6-311+G(d,p).

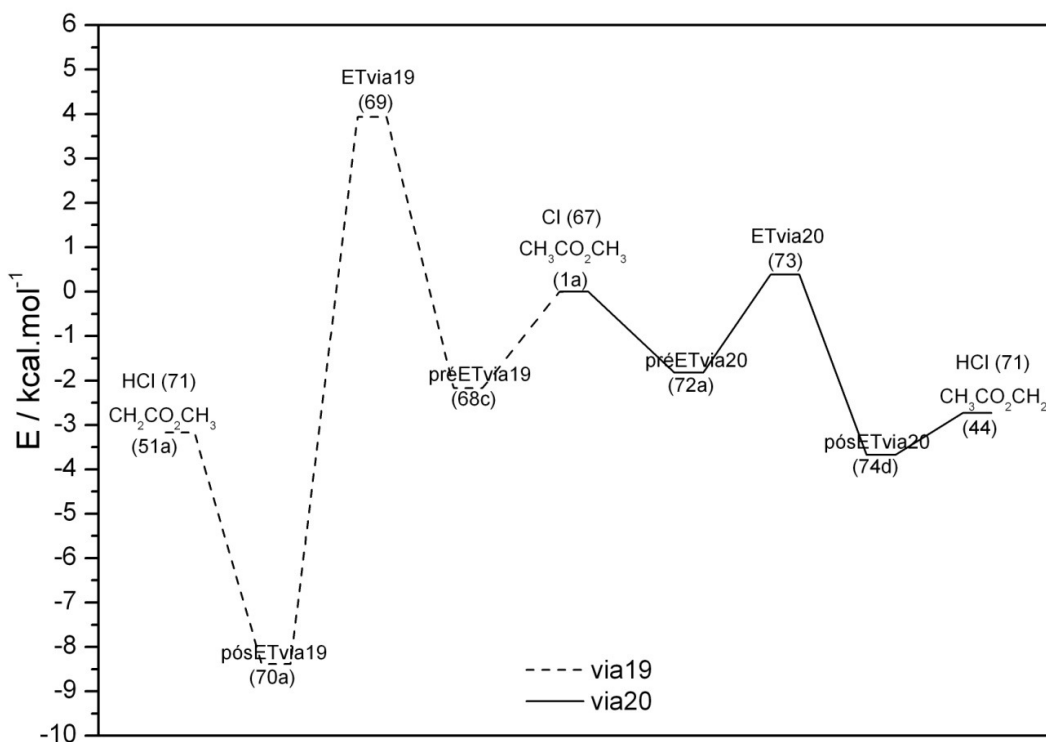


Figura 5.2. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.

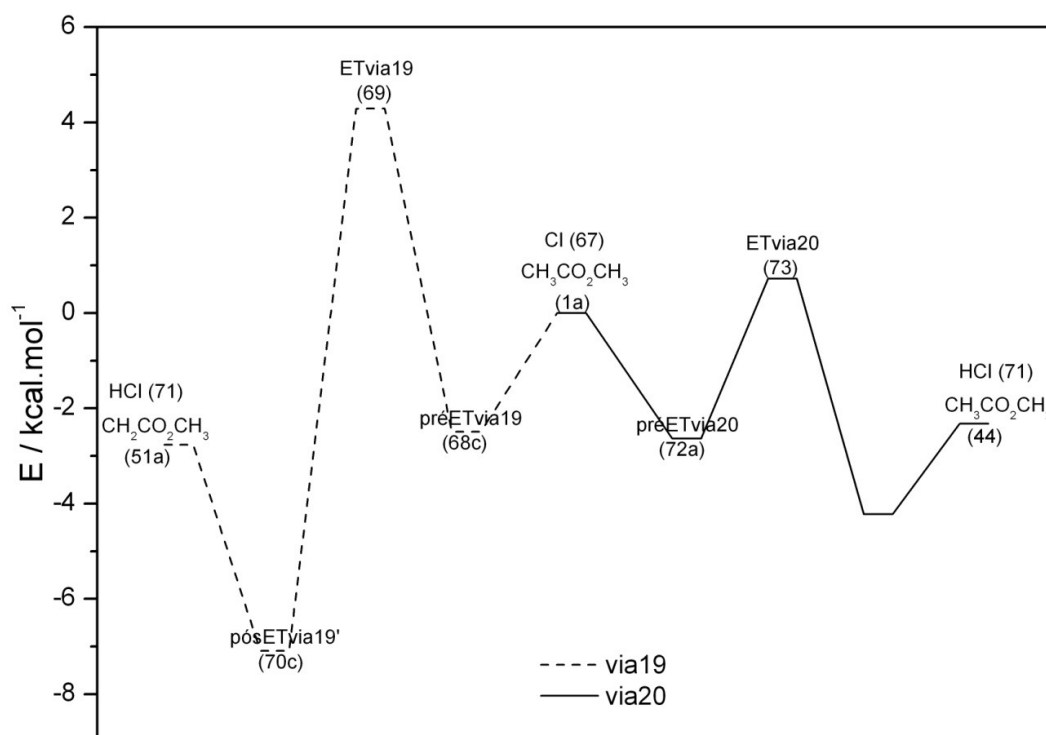


Figura 5.3. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.

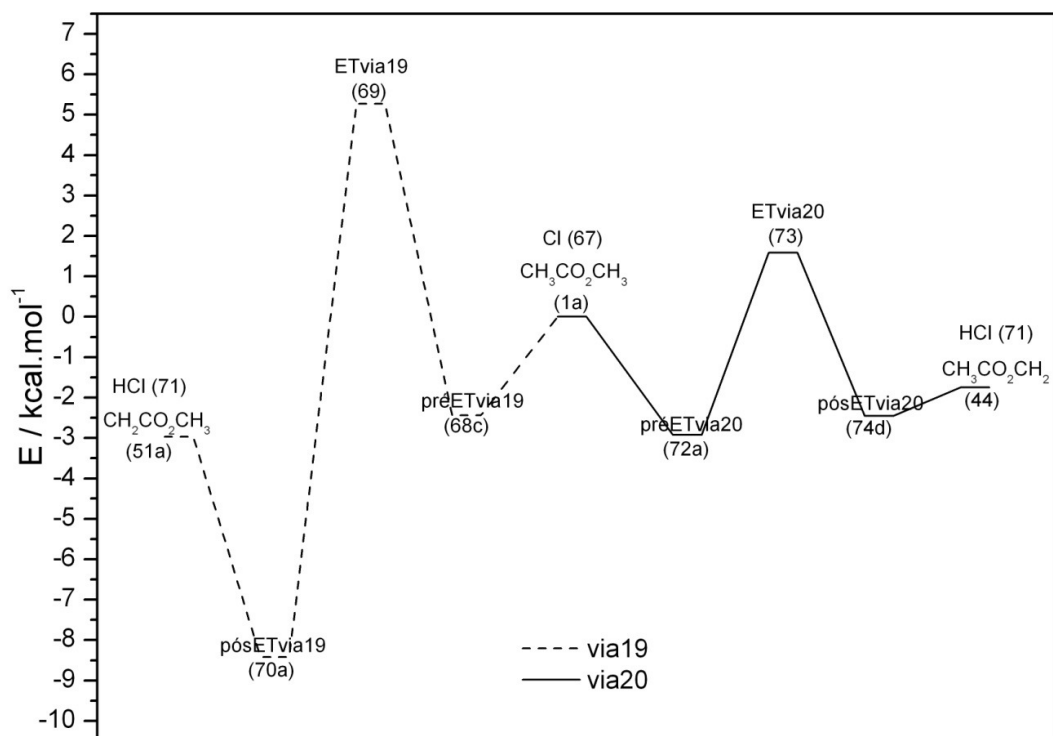


Figura 5.4. Diagrama de energia para as reações do acetato de metila com Cl obtido com BHandHLYP/6-311+G(d,p) + EPZ.

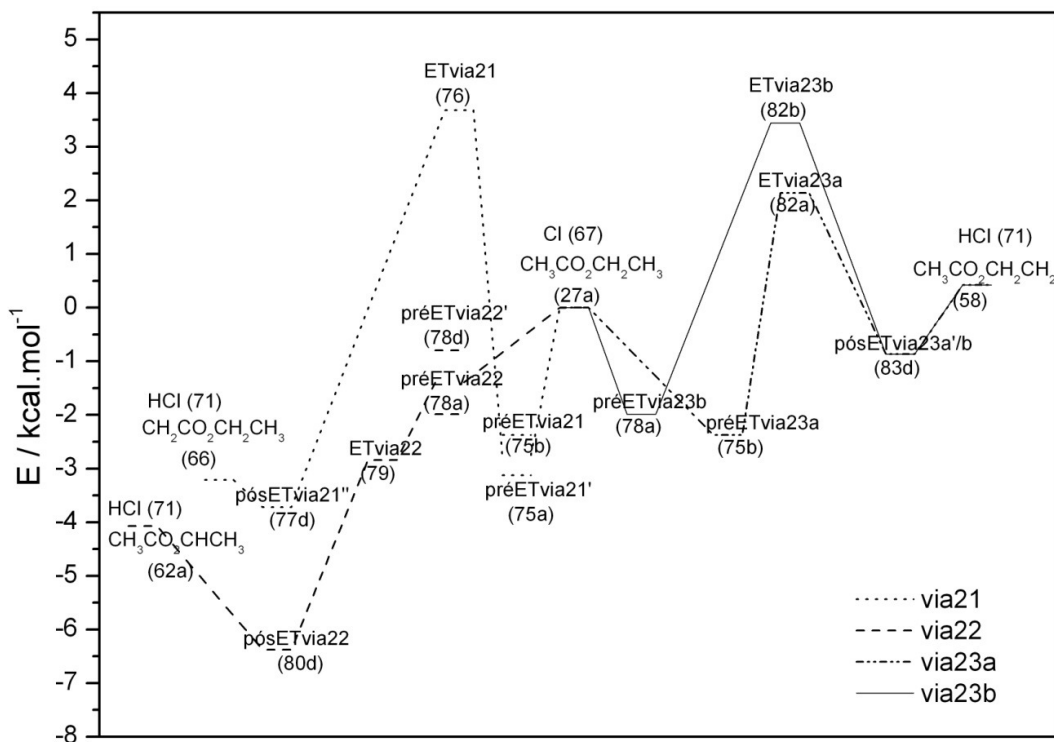


Figura 5.5. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G++(3df,p) + EPZ.

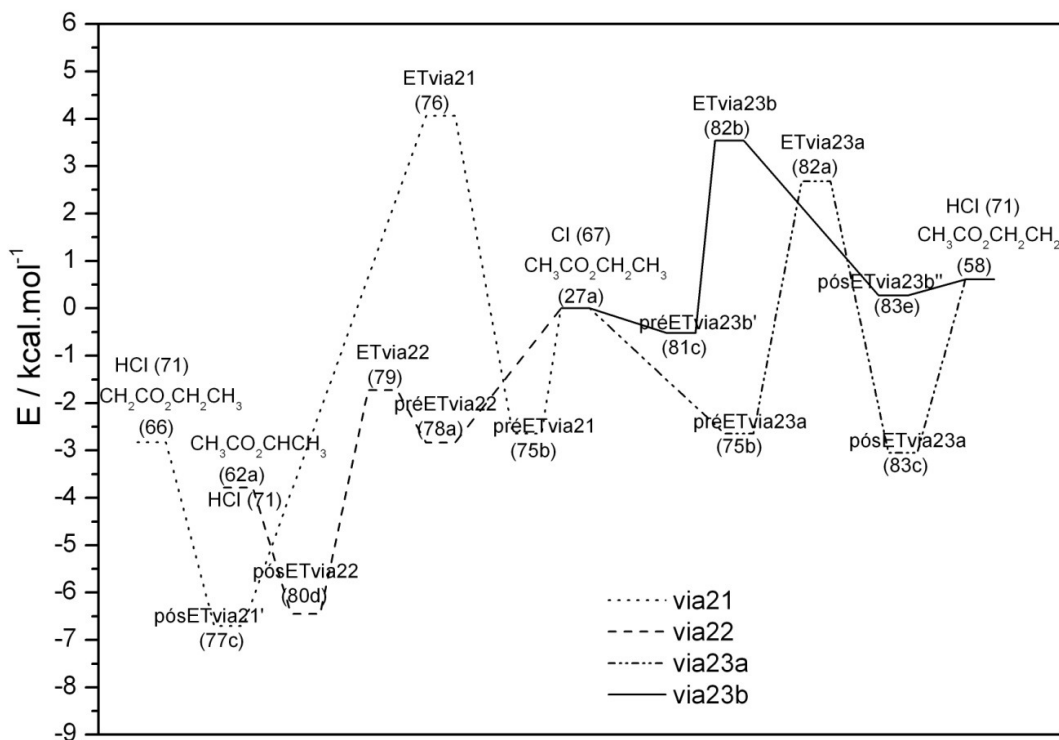


Figura 5.6. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com Cl obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G++(d,p) + EPZ.

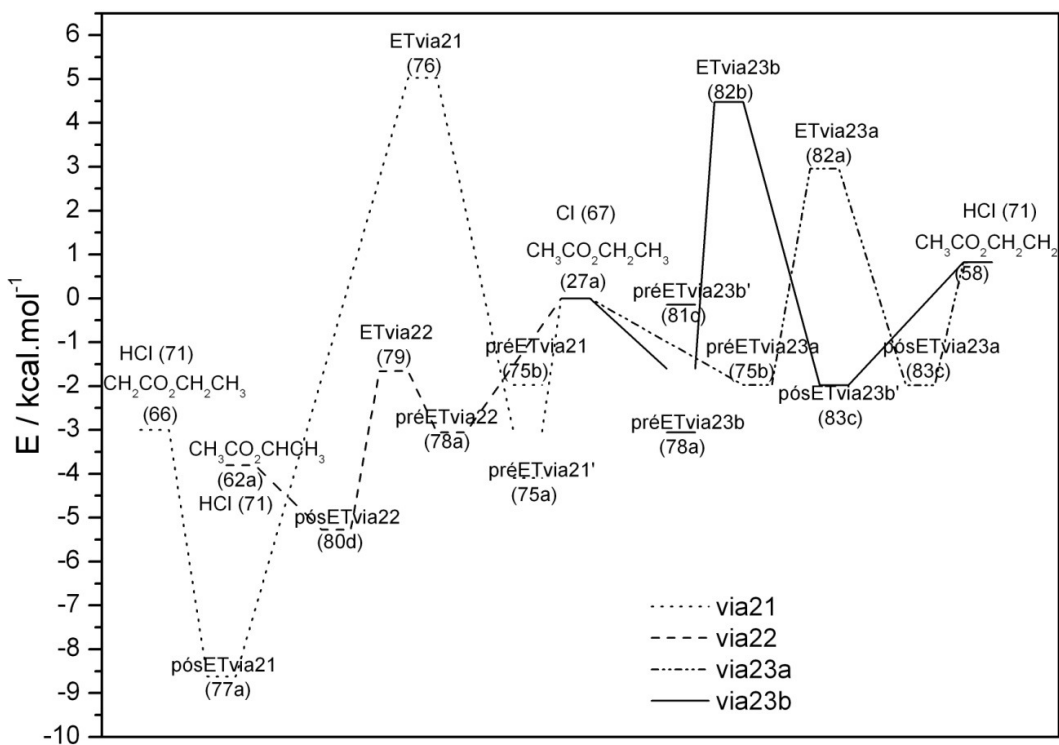


Figura 5.7. Diagrama de energia para as reações do acetato de etila com Cl obtido com BHandHLYP/6-311+G(d,p) + EPZ.

Tabela 5.5 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)

T/ K	via19	% _{via19} ^a	via20	% _{via20} ^b	total ^c	exp. ^d
264,5	6,22E-16	0,08	7,37E-13	99,92	7,38E-13	2,16E-12
274,5	8,45E-16	0,11	7,82E-13	99,89	7,83E-13	2,56E-12
281,5	1,03E-15	0,13	8,15E-13	99,87	8,16E-13	2,33E-12
298	1,62E-15	0,18	8,94E-13	99,82	8,96E-13	2,79E-12 ^e
310	2,18E-15	0,23	9,54E-13	99,77	9,56E-13	2,95E-12
331	3,51E-15	0,33	1,06E-12	99,67	1,07E-12	3,23E-12
354	5,59E-15	0,47	1,19E-12	99,53	1,20E-12	3,46E-12
380	8,96E-15	0,66	1,35E-12	99,34	1,36E-12	3,49E-12

a: $k_{\text{via19}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via20}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via19}}+k_{\text{via20}}$; d:ref. (44); e: média de 4 valores.

Tabela 5.6 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)

T/ K	via19	% _{via19} ^a	via20	% _{via20} ^b	total ^c	exp. ^d
264,5	8,77E-17	0,08	1,06E-13	99,92	1,06E-13	2,16E-12
274,5	1,22E-16	0,11	1,15E-13	99,89	1,15E-13	2,56E-12
281,5	1,51E-16	0,12	1,22E-13	99,88	1,22E-13	2,33E-12
298	2,44E-16	0,18	1,38E-13	99,82	1,38E-13	2,79E-12 ^e
310	3,36E-16	0,22	1,51E-13	99,78	1,51E-13	2,95E-12
331	5,59E-16	0,32	1,74E-13	99,68	1,75E-13	3,23E-12
354	9,21E-16	0,45	2,02E-13	99,55	2,03E-13	3,46E-12
380	1,52E-15	0,64	2,36E-13	99,36	2,38E-13	3,49E-12

a: $k_{\text{via19}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via20}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via19}}+k_{\text{via20}}$; d:ref. (44); e: média de 4 valores.

Tabela 5.7 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com BHandHLYP/6-311+G(d,p)

T/ K	via19	% _{via19} ^a	via20	% _{via20} ^b	total ^c	exp. ^d
264,5	6,23E-17	0,07	9,38E-14	99,93	9,39E-14	2,16E-12
274,5	9,28E-17	0,09	1,08E-13	99,91	1,09E-13	2,56E-12
281,5	1,21E-16	0,10	1,19E-13	99,90	1,20E-13	2,33E-12
298	2,15E-16	0,15	1,48E-13	99,85	1,48E-13	2,79E-12 ^e
310	3,17E-16	0,18	1,71E-13	99,82	1,72E-13	2,95E-12
331	5,86E-16	0,27	2,17E-13	99,73	2,18E-13	3,23E-12
354	1,07E-15	0,39	2,75E-13	99,61	2,76E-13	3,46E-12
380	1,95E-15	0,55	3,50E-13	99,45	3,52E-13	3,49E-12

a: $k_{\text{via19}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via20}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via19}}+k_{\text{via20}}$; d:ref. (44); e: média de 4 valores.

Tabela 5.8 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)

T/ K	via21	% _{via21} ^a	via22	% _{via22} ^b	via23a	via23b	via23 _{total} ^c	% _{via23} ^d	total ^e	exp. ^f
264,5	9,68E-16	0,02	4,93E-12	98,89	5,03E-14	3,92E-15	5,42E-14	1,09	4,99E-12	1,59E-11
281,5	1,58E-15	0,03	4,86E-12	98,43	6,93E-14	6,39E-15	7,57E-14	1,53	4,94E-12	1,55E-11
298	2,38E-15	0,05	4,83E-12	97,91	9,09E-14	9,64E-15	1,00E-13	2,04	4,93E-12	1,33E-11 ^g
310	3,16E-15	0,06	4,83E-12	97,47	1,10E-13	1,28E-14	1,22E-13	2,47	4,95E-12	1,32E-11
331	4,96E-15	0,10	4,86E-12	96,56	1,48E-13	2,00E-14	1,68E-13	3,34	5,03E-12	1,22E-11 ^h
354	7,71E-15	0,15	4,95E-12	95,40	2,00E-13	3,12E-14	2,31E-13	4,45	5,18E-12	1,17E-11
380	1,21E-14	0,22	5,09E-12	93,87	2,71E-13	4,89E-14	3,20E-13	5,90	5,42E-12	1,06E-11

a: $k_{\text{via21}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via22}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via23a}}+k_{\text{via23b}}$; d: $k_{\text{via23total}}/k_{\text{total}}$; $k_{\text{via21}}+k_{\text{via22}}+k_{\text{via23total}}$; f:ref. (44); g média de 4 valores; h: média de 2 valores.

Tabela 5.9 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)

T/ K	via21	% _{via21} ^a	via22	% _{via22} ^b	via23a	via23b	via23 _{total} ^c	% _{via23} ^d	total ^e	exp. ^f
264,5	2,77E-16	0,00	1,69E-11	99,94	8,71E-15	1,65E-15	1,04E-14	0,06	1,69E-11	1,59E-11
281,5	4,73E-16	0,00	1,48E-11	99,89	1,27E-14	2,72E-15	1,55E-14	0,10	1,48E-11	1,55E-11
298	7,39E-16	0,01	1,33E-11	99,83	1,75E-14	4,14E-15	2,17E-14	0,16	1,33E-11	1,33E-11 ^g
310	1,00E-15	0,01	1,24E-11	99,77	2,18E-14	5,53E-15	2,73E-14	0,22	1,24E-11	1,32E-11
331	1,63E-15	0,01	1,12E-11	99,63	3,10E-14	8,77E-15	3,98E-14	0,35	1,12E-11	1,22E-11 ^h
354	2,63E-15	0,03	1,02E-11	99,41	4,40E-14	1,38E-14	5,78E-14	0,56	1,03E-11	1,17E-11
380	4,26E-15	0,04	9,42E-12	99,07	6,26E-14	2,18E-14	8,44E-14	0,89	9,51E-12	1,06E-11

a: $k_{\text{via21}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via22}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via23a}}+k_{\text{via23b}}$; d: e: $k_{\text{via23total}}/k_{\text{total}}$; $k_{\text{via21}}+k_{\text{via22}}+k_{\text{via23total}}$; f:ref. (44); g média de 4 valores; h: média de 2 valores.

Tabela 5.10 -Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com BHandHLYP/6-311+G(d,p)

T/ K	via21	% _{via21} ^a	via22	% _{via22} ^b	via23a	via23b	via23 _{total} ^c	% _{via23} ^d	total ^e	exp. ^f
264,5	9,64E-17	0,00	3,30E-11	99,97	9,76E-15	4,30E-16	1,02E-14	0,03	3,30E-11	1,59E-11
281,5	1,84E-16	0,00	2,94E-11	99,95	1,48E-14	7,93E-16	1,56E-14	0,05	2,95E-11	1,55E-11
298	3,17E-16	0,00	2,69E-11	99,92	2,11E-14	1,32E-15	2,24E-14	0,08	2,69E-11	1,33E-11 ^g
310	4,59E-16	0,00	2,54E-11	99,89	2,69E-14	1,88E-15	2,87E-14	0,11	2,55E-11	1,32E-11
331	8,29E-16	0,00	2,35E-11	99,81	3,96E-14	3,29E-15	4,29E-14	0,18	2,35E-11	1,22E-11 ^h
354	1,47E-15	0,01	2,20E-11	99,70	5,80E-14	5,68E-15	6,37E-14	0,29	2,20E-11	1,17E-11
380	2,63E-15	0,01	2,08E-11	99,53	8,55E-14	9,85E-15	9,53E-14	0,46	2,09E-11	1,06E-11

a: $k_{\text{via21}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via22}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via23a}}+k_{\text{via23b}}$; d: e: $k_{\text{via23total}}/k_{\text{total}}$; $k_{\text{via21}}+k_{\text{via22}}+k_{\text{via23total}}$; f:ref. (44); g média de 4 valores; h: média de 2 valores.

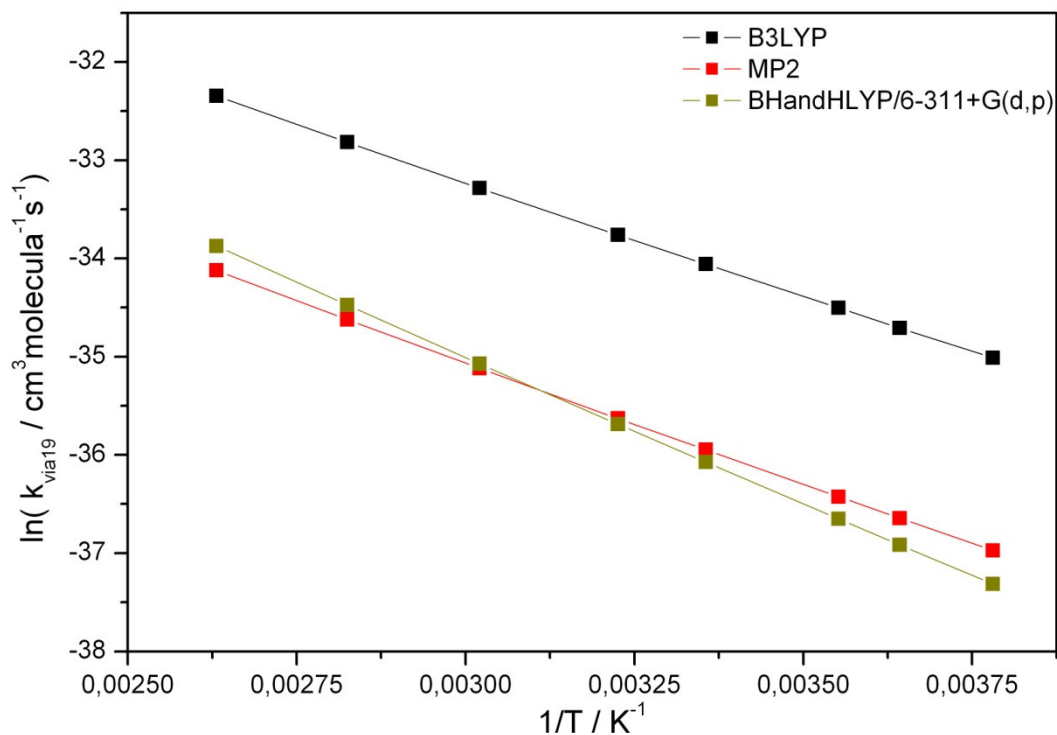


Figura 5.8. Constantes de velocidade canônicas para a via 19 de acordo com o método de cálculo utilizado, na otimização de geometria.

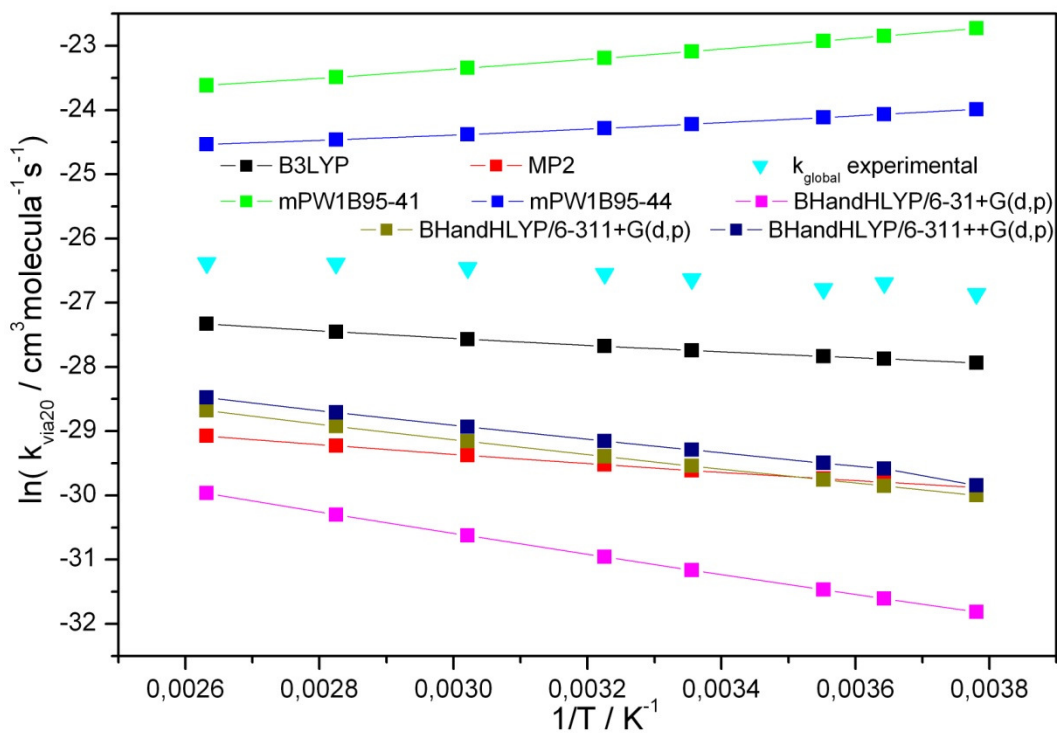


Figura 5.9. Constantes de velocidade canônicas para a via 20 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).

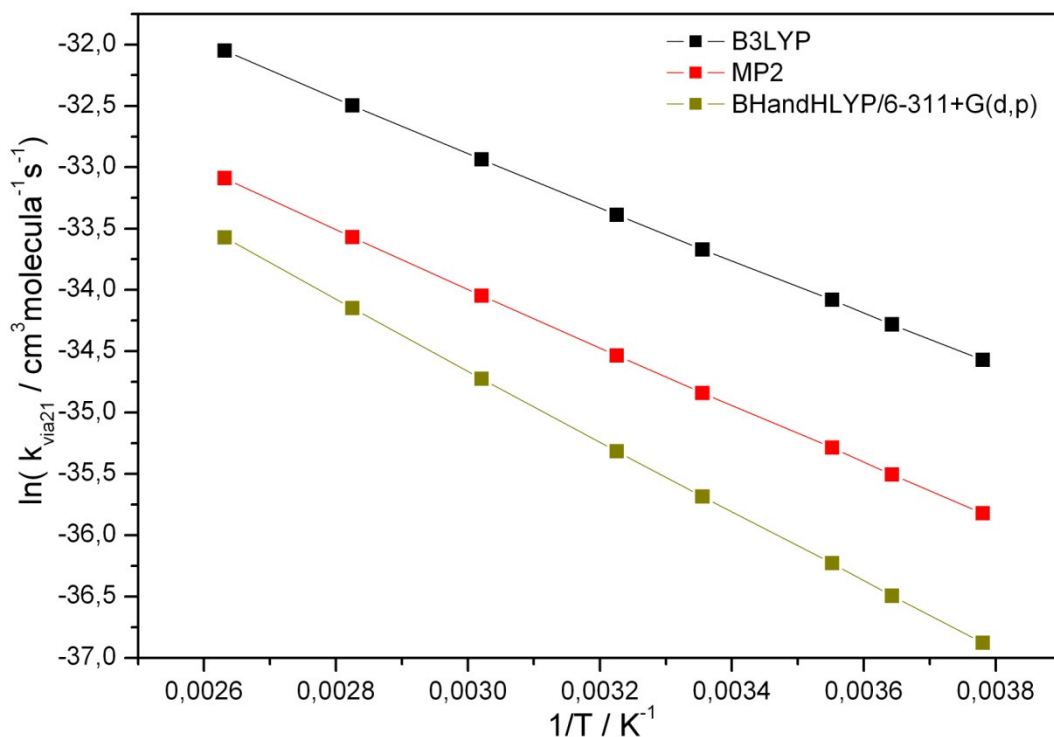


Figura 5.10. Constantes de velocidade canônicas para a via 21 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.

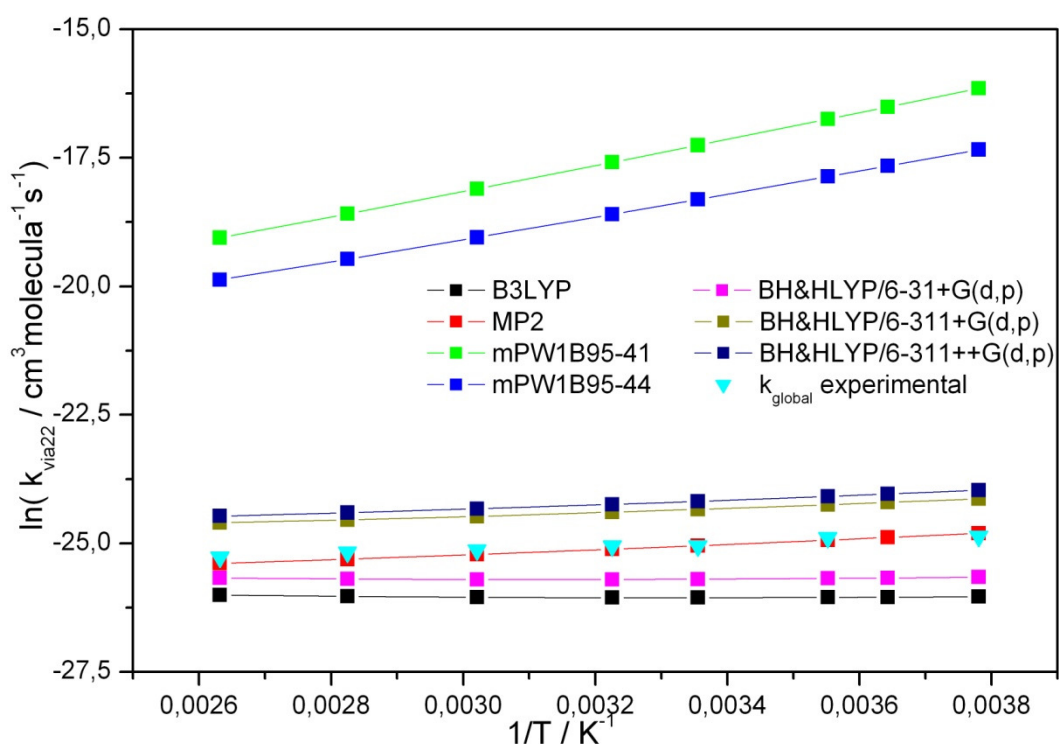


Figura 5.11. Constantes de velocidade canônicas para a via 22 de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).

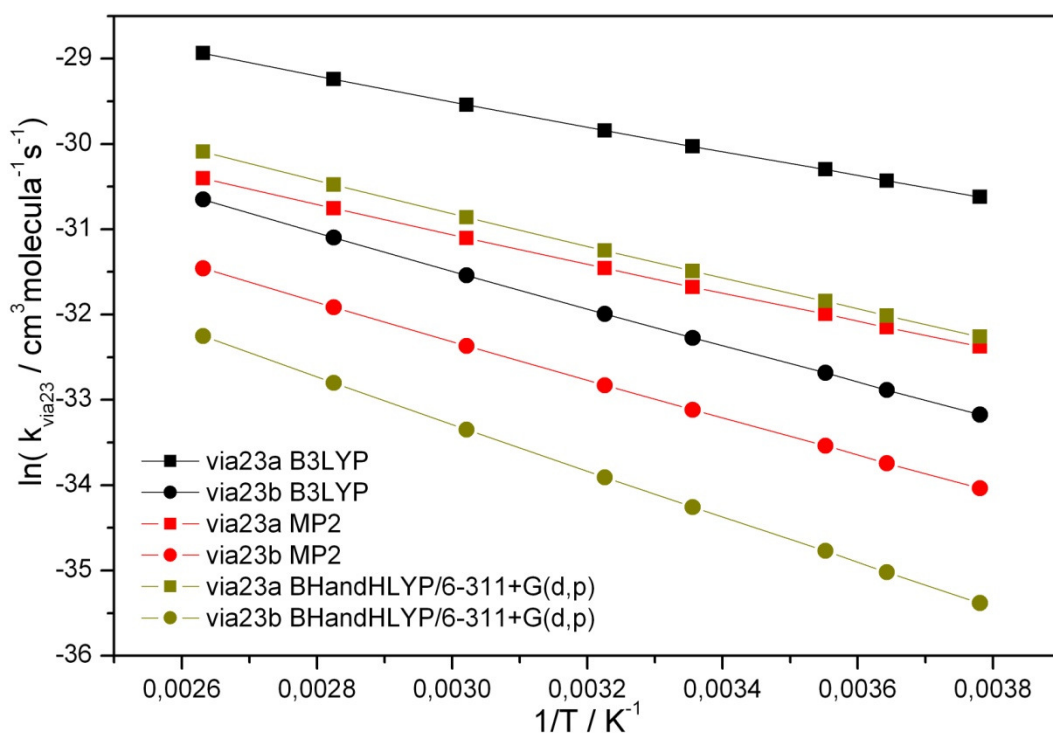


Figura 5.12. Constantes de velocidade canônicas para as vias 23a e 23b de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria.

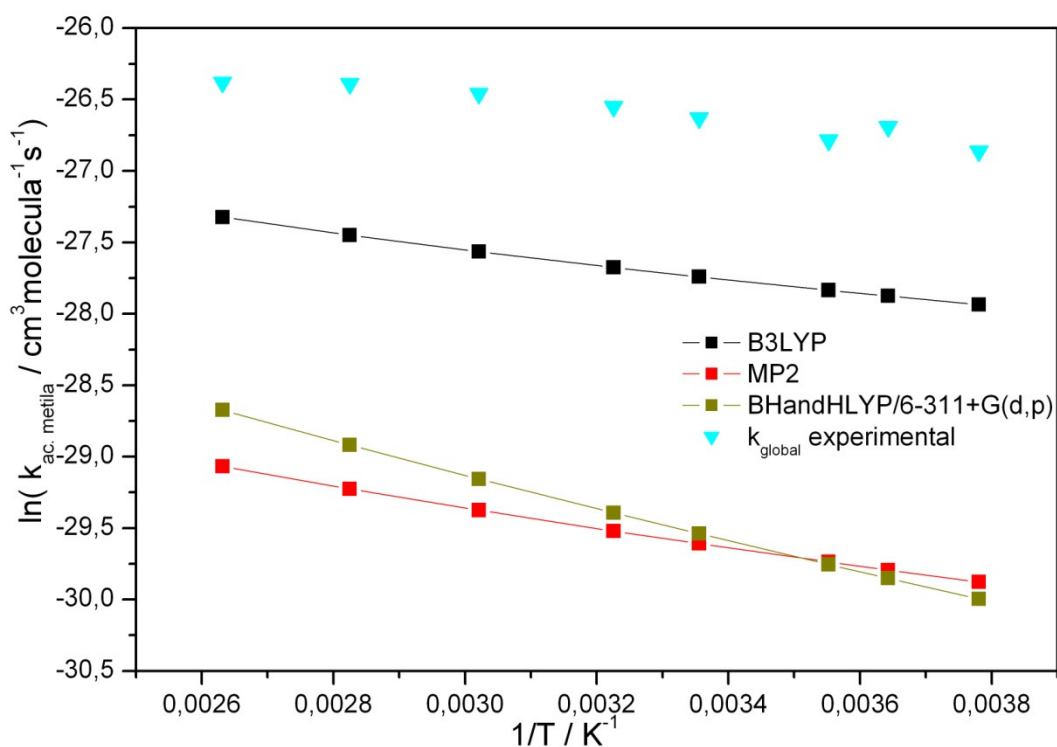


Figura 5.13. Constantes de velocidade canônicas para o acetato de metila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).

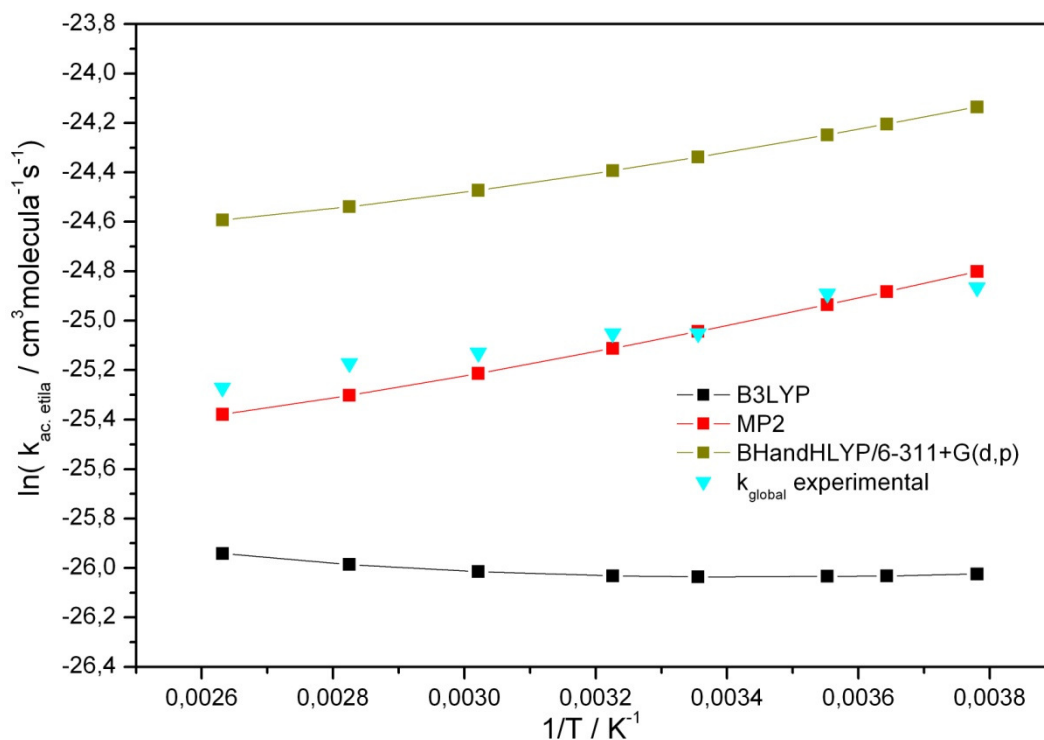


Figura 5.14. Constantes de velocidade canônicas para o acetato de etila de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, dados experimentais da ref. (44).

Os valores apresentados nas Tabelas 5.5 a 5.10 e Figuras 5.9, 5.11, 5.13 e 5.14 foram obtidos experimentalmente por Cuevas *et al.* (44). De acordo com Xing *et al.* (45), esses valores são um pouco abaixo dos valores obtidos por eles (15 a 50% dependendo do acetato) e ainda menores que os obtidos por Notario *et al.* (43). Entretanto, essas diferenças são pequenas e não invalidam a comparação com os nossos valores calculados.

Na Figura 5.9 são apresentados os valores de constante para a via 20. Como essa via é a principal responsável pela reação do acetato de metila, foi utilizada para se determinar qual funcional, mPW1B95-41/6-31+G(d,p), mPW1B95-44/6-31+G(d,p) ou BHandHLYP/6-311+G(d,p), seria utilizado no cálculo das demais vias de reação desse acetato. Os melhores valores de constante são obtidos com o CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p), já os funcionais BHandHLYP com bases 6-311+G(d,p) e 6-311++G(d,p) e o método CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) resultam em valores de constante um pouco abaixo dos experimentais, e o funcional BHandHLYP com bases 6-31+G(d,p) resulta nos valores de

constantes mais baixos em relação aos valores experimentais. Os resultados obtidos com os CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) , BHandHLYP/6-311+G(d,p) e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) apresentam o mesmo comportamento dos dados experimentais, ou seja, os valores de constante aumentam com a elevação da temperatura, pois os valores de energia da barreira para a reação são positivos. Já os funcionais mPW1B95-41/6-31+G(d,p) e mPW1B95-44/6-31+G(d,p) resultam em valores de constante de velocidade que diminuem com o aumento da temperatura, pois as barreiras de energia obtidas são negativas, além disso, os valores das constantes estão acima dos valores experimentais. Com base nesses resultados foi utilizado o funcional BHandHLYP com bases 6-311+G(d,p) para o cálculo das estruturas da molécula envolvidas na via 20 e nas demais vias de reação do acetato de metila.

A Figura 5.13 representa os valores calculados e experimentais das constantes globais para a reação do acetato de metila. Os resultados obtidos a partir de CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) são os que mais se aproximaram dos valores experimentais, enquanto que os resultados obtidos a partir de BHandHLYP/6-311+G(d,p) e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) ficaram bem abaixo dos valores experimentais. Os valores de constante calculados tem o mesmo comportamento dos valores experimentais, ou seja, aumentam com o aumento da temperatura.

Na Figura 5.11 são mostrados os valores de constante para a via 22. Como essa via é a principal responsável pela reação do acetato de etila, foi utilizada para se determinar qual funcional, mPW1B95-41/6-31+G(d,p), mPW1B95-44/6-31+G(d,p) ou BHandHLYP/6-311+G(d,p), seria utilizado no cálculo das demais vias de reação. Os valores de constante mais próximos dos experimentais foram obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p). O método CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e o funcional BHandHLYP/6-31+G(d,p) resultam em valores de constante um pouco abaixo dos experimentais, entretanto as curvas tem um comportamento um pouco diferente em relação a

estes valores, enquanto os valores experimentais das constantes diminuem com o aumento da temperatura os valores calculados inicialmente diminuem mas posteriormente aumentam, apesar das barreiras de energia serem negativas. Por isso foram feitos cálculos com BHandHLYP/6-311+G(d,p), ao invés da base 6-31+G(d,p), pois apesar dos valores de constante ficarem um pouco acima dos valores experimentais, o comportamento em função da temperatura é reproduzido. Os uso dos funcionais mPW1B95-41/6-31+G(d,p), mPW1B95-44/6-31+G(d,p) resultaram em valores muito altos de constante e por isso não foram utilizados para o cálculo das outras vias do acetato de etila.

Na Figura 5.14 são apresentados os resultados das constantes globais calculadas e experimentais para o acetato de etila. O método CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) resulta em valores menores que os valores experimentais, e que tem um comportamento em função da temperatura diferente. Os resultados obtidos a partir do método CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) e funcional BHandHLYP/6-311+G(d,p) reproduzem o comportamento da constante em função da temperatura, com os valores obtidos a partir do método CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) muito próximos dos valores experimentais, e com os resultados obtidos com BHandHLYP/6-311+G(d,p) sobreestimando os valores de constante de velocidade.

Observando os valores das constantes de velocidade para as diferentes vias, de maneira análoga às reações dos acetatos com OH, o ataque do átomo de Cl ao hidrogênio do grupo CH₂ no acetato de etila é favorecido em relação ao ataque ao hidrogênio do grupo CH₃ adjacente, representando mais de 97% do valor da constante para a reação na temperatura de 298K. Ainda para o acetato de etila, o ataque ao grupo CH₃ da porção carboxilato é menos favorecido de todos. Também, para o acetato de metila, o ataque ao hidrogênio do CH₃ ligado ao oxigênio é favorecido e corresponde a mais de 99% do valor da constante para a reação.

A maioria das reações é exotérmica com exceção das vias 23a e b, assim como os intermediários tem energia menor que os reagentes, com exceção do intermediário após o estado de transição da via 23b, de acordo com o resultado obtido com o método CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p).

Do mesmo modo que para as reações envolvendo a abstração de hidrogênio pelo radical OH, as reações de abstração com Cl podem sofrer o efeito de tunelamento, levando ao aumento da constante de velocidade, principalmente a baixas temperaturas.

Para verificar o efeito do tunelamento nas reações também foi utilizada a correção de Eckart. Assim como para as reações com radical OH, dois modelos foram estudados. No primeiro modelo ocorre a estabilização do intermediário para a posterior reação através do estado de transição, com efeito de tunelamento (uma reação em duas etapas). No segundo modelo a reação ocorre sem que o intermediário seja estabilizado, ou seja, a barreira de energia se inicia nos reagentes, passa pelo estado de transição, e termina nos produtos. Este modelo não pode ser aplicado para reações com barreira de energia negativa ou próxima de zero em relação aos reagentes, assim, a via de reação 22 não sofre efeito de tunelamento, mas este efeito é considerado nas demais vias. A Figura 5.15 apresenta as constantes de velocidade sem e com tunelamento para a via 20, enquanto que a Figura 5.16 apresenta as constantes para a via 22.

Como pode ser visto na Figura 5.15, a incorporação de correção para efeito de tunelamento na via 20, de acordo com o modelo 2, leva a um pequeno aumento nos valores das constantes de velocidade e os resultados obtidos a partir do uso do método CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) continuam sendo os mais próximos dos valores experimentais. Já a incorporação de correção de acordo com o modelo 1, leva a uma elevação muito grande das constantes de velocidade.

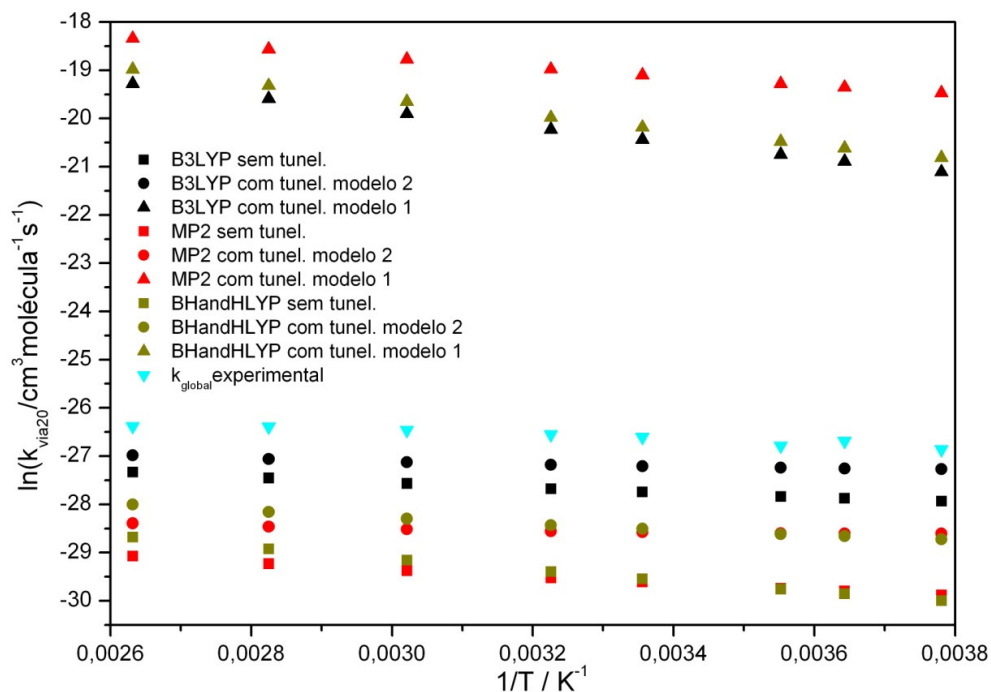


Figura 5.15. Constantes de velocidade canônicas para a via 20, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento, dados experimentais da ref. (44).

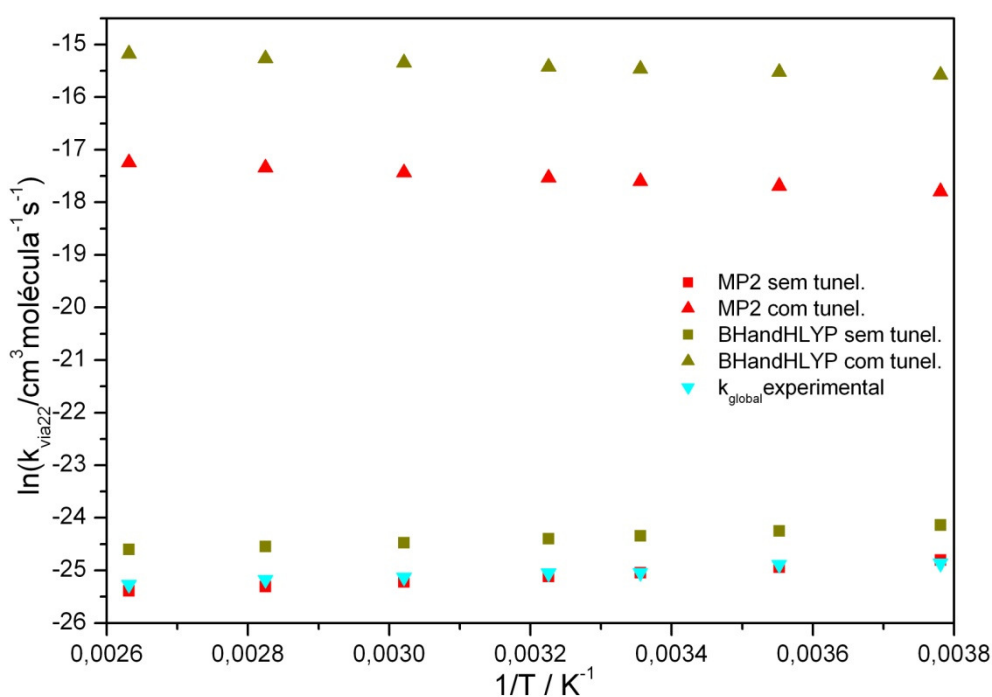


Figura 5.16. Constantes de velocidade canônicas para a via 22, de acordo com o método de cálculo utilizado na otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. Os valores com correção para tunelamento foram obtidos utilizando o modelo 1, dados experimentais da ref. (44).

A Figura 5.16, que apresenta as constantes de velocidade para a via 22, mostra que a incorporação da correção para efeito de tunelamento de acordo com o modelo 1 leva a um aumento significativo dos valores de constante de velocidade afastando estes dos valores experimentais. Além disso, o comportamento dos valores das constantes muda, passando a aumentar com o aumento da temperatura.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 são apresentados os valores de constantes totais para o acetato de metila e etila, respectivamente, utilizando o modelo 2 para a introdução de efeitos de tunelamento. Para o acetato de metila a incorporação da correção para o efeito de tunelamento faz com que os valores das constantes de velocidade fiquem mais próximos dos valores experimentais. Já para o acetato de etila a incorporação da correção para o efeito de tunelamento praticamente não altera os valores das constantes.

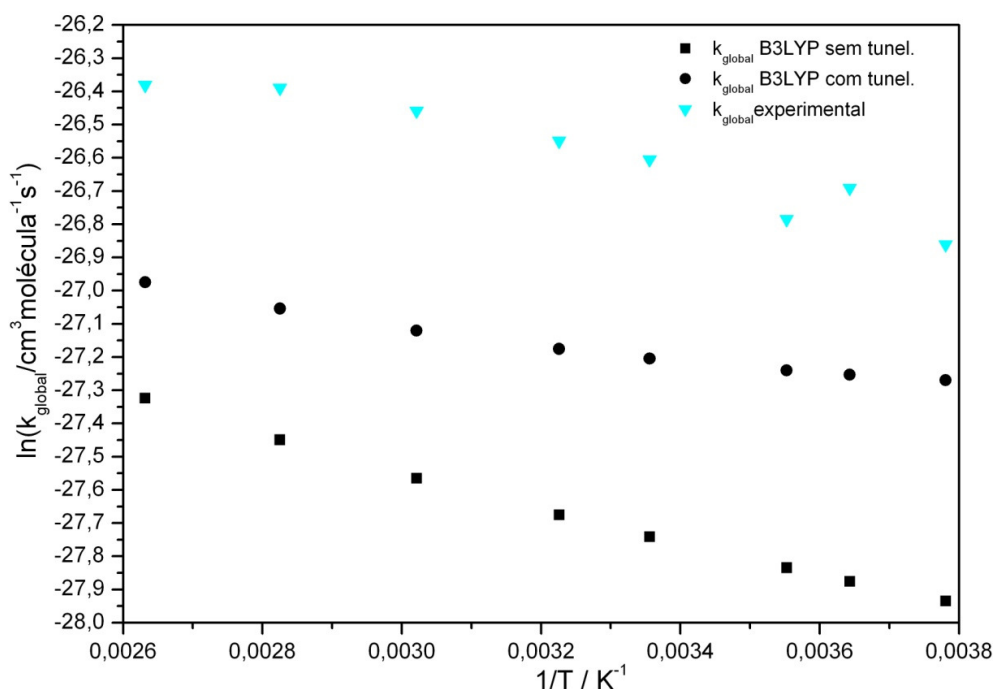


Figura 5.17. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de metila, obtidas utilizando o funcional B3LYP para a otimização de geometrias, com e sem correção para tunelamento. Os valores com correção para tunelamento foram obtidos utilizando o modelo 2, dados experimentais da ref. (44).

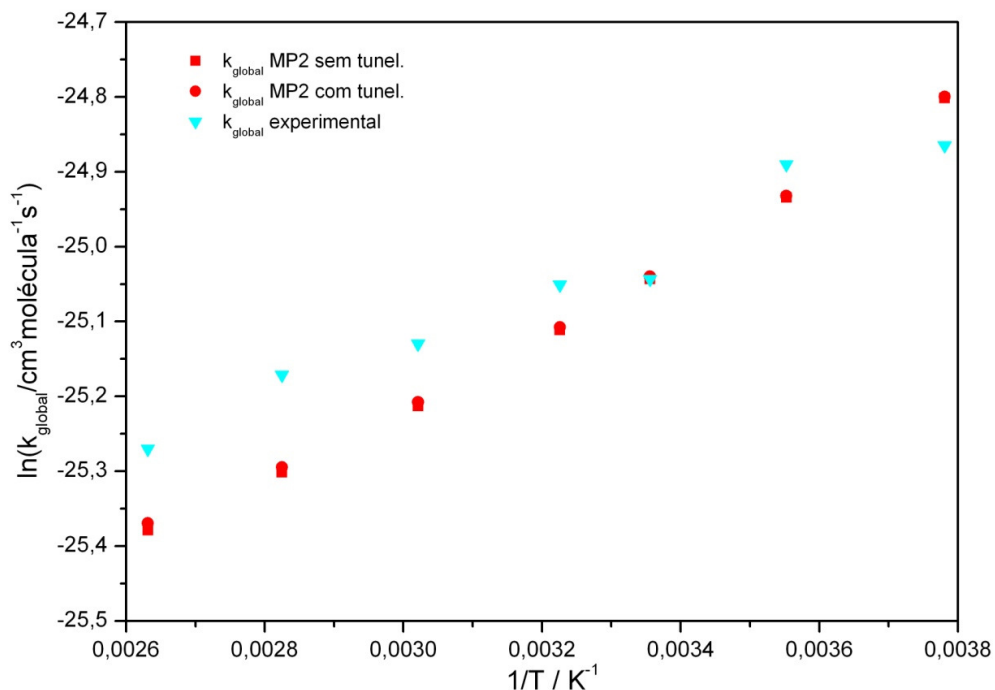


Figura 5.18. Constantes de velocidade canônicas totais para o acetato de etila, obtidas utilizando o método MP2 para a otimização de geometria, com e sem correção para tunelamento. Os valores com correção para tunelamento foram obtidos utilizando o modelo 2, dados experimentais da ref. (44).

Comparando os valores das Tabelas 5.11 e 5.12 com os das Tabelas 5.5 e 5.9, observamos que ocorre um aumento nos valores das constantes de velocidade para as vias 19, 20, 21, 23a, 23b, com a adição do efeito de tunelamento, sendo esse aumento mais expressivo para o acetato de etila. Entretanto, estas vias ainda possuem baixa participação no valor total da constante de velocidade.

Os valores das constantes de velocidade obtidos, utilizando o modelo 2 para a inserção de correção devido ao tunelamento, para cada via, a partir dos resultados obtidos com o método CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para o acetato de metila e de CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) para o acetato de etila, são apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12.

Tabela 5.11 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de metila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) com as vias 19 e 20 corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2

T/ K	via19	% _{via19} ^a	via20	% _{via20} ^b	total ^c	exp. ^d
264,5	2,58E-15	0,18	1,43E-12	99,82	1,44E-12	2,16E-12
274,5	3,14E-15	0,22	1,46E-12	99,78	1,46E-12	2,56E-12
281,5	3,59E-15	0,24	1,48E-12	99,76	1,48E-12	2,33E-12
298	4,87E-15	0,32	1,53E-12	99,68	1,53E-12	2,79E-12 ^e
310	6,02E-15	0,38	1,57E-12	99,62	1,58E-12	2,95E-12
331	8,53E-15	0,51	1,66E-12	99,49	1,67E-12	3,23E-12
354	1,22E-14	0,68	1,77E-12	99,32	1,78E-12	3,46E-12
380	1,76E-14	0,91	1,91E-12	99,09	1,93E-12	3,49E-12

a: $k_{\text{via19}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via20}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via19}}+k_{\text{via20}}$; d:ref. (44); e: média de 4 valores.

Tabela 5.12 - Constantes de velocidade canônicas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação do acetato de etila obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) com as vias 21, 23a e 23b corrigidas com efeito de tunelamento de acordo com o modelo 2

T/ K	via21	% _{via21} ^a	via22	% _{via22} ^b	via23a	via23b	via23 _{total} ^c	% _{via23} ^d	total ^e	exp. ^f
264,5	4,02E-15	0,02	1,69E-11	99,78	2,58E-14	6,82E-15	3,26E-14	0,19	1,70E-11	1,59E-11
281,5	4,82E-15	0,03	1,48E-11	99,68	3,38E-14	9,63E-15	4,34E-14	0,29	1,49E-11	1,55E-11
298	5,80E-15	0,04	1,33E-11	99,54	4,31E-14	1,31E-14	5,62E-14	0,42	1,33E-11	1,33E-11 ^g
310	6,66E-15	0,05	1,24E-11	99,41	5,08E-14	1,62E-14	6,70E-14	0,54	1,25E-11	1,32E-11
331	8,49E-15	0,08	1,12E-11	99,13	6,65E-14	2,29E-14	8,94E-14	0,79	1,13E-11	1,22E-11 ^h
354	1,10E-14	0,11	1,02E-11	98,74	8,72E-14	3,23E-14	1,20E-13	1,16	1,03E-11	1,17E-11
380	1,47E-14	0,15	9,42E-12	98,16	1,15E-13	4,62E-14	1,62E-13	1,68	9,60E-12	1,06E-11

a: $k_{\text{via21}}/k_{\text{total}}$; b: $k_{\text{via22}}/k_{\text{total}}$; c: $k_{\text{via23a}}+k_{\text{via23b}}$; d: $k_{\text{via23total}}/k_{\text{total}}$; e: $k_{\text{via21}}+k_{\text{via22}}+k_{\text{via23total}}$; f:ref. (44); g média de 4 valores; h: média de 2 valores.

Tanto Cuevas (44) quanto Xing *et al.* (45) obtiveram, além dos resultados experimentais, valores de constantes de velocidade calculados com o método de relação estrutura-atividade (*structure-activity relationship*, SAR) (68;90). Neste método o valor total da constante é dado pela soma de fatores que correspondem a cada grupo da molécula que sofre reação (CH₃ na porção carboxilato, CH₂ e CH₃ na porção alcóxido).

A Tabela 5.13 contém os valores de constante obtidos com SAR e os valores calculados neste trabalho. Assim como Notario *et al.* (101), Cuevas *et al.* (44) consideram que o grupo C(O)O⁻ tem efeito desativante nos grupos CH₂ e CH₃ na porção alcóxido da molécula.

Como pode ser observado na Tabela 5.13, para o cálculo 1, da constante de velocidade do acetato de metila, a constante de velocidade calculada pelo método SAR para ambos os grupos CH₃ tem o mesmo valor, ao contrário dos nossos cálculos através dos valores de constante para as vias 19 e 20. Para o cálculo 2, da constante de velocidade para o acetato de etila, o valor total da constante obtida pelo método SAR é maior que o experimental. Cuevas *et al.* (44) propõem que essa diferença é devida ao cálculo da constante k_3 não levar em consideração o efeito desativante do grupo C(O)O e, assim, propõem o uso do fator $F(-C(O)OCH_2)=0,25$ ao invés de $F(CH_2)=0,75$ obtendo o valor do cálculo 3. Apesar de este último cálculo obter o valor da constante praticamente igual ao valor experimental, também observamos que a ordem de reatividade dos grupos é diferente dos calculados neste estudo. Enquanto o método SAR indica uma maior reatividade do grupo CH₃ do alcóxido, seguido pelo grupo CH₂ e o grupo menos reativo sendo o CH₃ ligado ao grupo carboxilato, em nossos cálculos temos uma maior reatividade do grupo CH₂ em relação ao grupo CH₃ do alcóxido, sendo o outro grupo CH₃, do carboxilato, o menos reativo.

No cálculo 4, apresentado na Tabela 5.13, Xing *et al.* (45) consideram, baseados nos dados de Christensen *et al.* (46), que a reação de Cl com o grupo CH₃ ligado ao carboxilato

no acetato de etila é desprezível e propõem novos valores de fatores de grupos para o cálculo das constantes. Apesar do valor da constante total para a reação com o acetato de etila obtida com o método SAR ser praticamente o mesmo da constante experimental, o método prevê que o ataque ao grupo CH_2 é menos favorecido que o ataque ao grupo CH_3 do alcóxido, ao contrário dos nossos resultados.

Esses resultados mostram que o método SAR prevê um efeito desativante muito alto para a reação com o grupo CH_2 do acetato de etila, enquanto que por nossos cálculos indicamos que o maior efeito desativante é observado para o grupo CH_3 ligado ao carboxilato, seguido pelo grupo CH_3 ligado ao alcóxido deste acetato.

A incorporação de efeitos de tunelamento faz com que os valores das constantes de velocidade para os grupos CH_3 aumentem e fiquem mais próximos dos valores obtidos com o método SAR. Entretanto, a diferença entre os valores calculados neste estudo e os obtidos por SAR continua alta.

Considerando que nosso valor calculado de constante de velocidade para o acetato de metila, incluindo a correção para efeito de tunelamento, é menor que o valor experimental com um fator $k_{\text{exp.}}/k_{\text{calc.}}$ de 1,82, podemos corrigir os valores das constantes obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) para as vias 19 e 20 e obter os fatores de grupos para os cálculos com o método SAR. Assim obtemos os fatores $F(-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3) = 0,000268$ e $F(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 0,0840$. Já para o acetato de etila, considerando que nosso valor calculado, com a correção para tunelamento, está abaixo do valor experimental obtido por Xing et.al.(45) com um fator $k_{\text{exp.}}/k_{\text{calc.}}$ de 1,32 e corrigindo os valores de constante obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) para as vias 21, 22 e 23, obtemos os fatores $F(-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 0,000231$, $F(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 0,211$ e $F(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-) = 0,00224$.

Tabela 5.13 - Cálculo das constantes utilizando o método SAR para as reações dos acetatos de metila e etila, k_1 representa a constante para a reação de Cl com o grupo CH_3 ligado ao grupo carboxilato, k_2 a constante para a reação com o grupo CH_2 e k_3 a constante para a reação com o grupo CH_3 do alcóxido, em unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, dados a 298 K.

id	ataque ao CH_3 do carboxilato	ataque ao CH_2	ataque ao CH_3 do alcóxido	k_{total}	k_{exp}	ref. ^e
acetato de metila						
1 ^a	$k_1 = k_{\text{prim}}F(-\text{CO}) = 1,33\text{E}-12$ $k_{\text{via19}(s/\text{tunel.})} = 1,62\text{E}-15$ $k_{\text{via19}(c/\text{tunel.})} = 4,87\text{E}-15$		$k_3 = k_{\text{prim}}F(\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 1,33\text{E}-12$ $k_{\text{via20}(s/\text{tunel.})} = 8,94\text{E}-13$ $k_{\text{via20}(c/\text{tunel.})} = 1,53\text{E}-12$	2,66E-12 8,96E-13 1,53E-12	2,79E-12	(44)
acetato de etila						
2 ^b	$k_1 = k_{\text{prim}}F(-\text{CO}) = 1,328\text{E}-12$ $k_{\text{via21}(s/\text{tunel.})} = 7,39\text{E}-16$ $k_{\text{via21}(c/\text{tunel.})} = 5,80\text{E}-15$	$k_2 = k_{\text{sec}}F(\text{C}(\text{O})\text{O}-)F(\text{CH}_3) = 3,336\text{E}-12$ $k_{\text{via22}(s/\text{tunel.})} = 1,33\text{E}-11$	$k_3 = k_{\text{prim}}F(\text{CH}_2) = 2,623\text{E}-11$ $k_{\text{via23}(s/\text{tunel.})} = 2,17\text{E}-14$ $k_{\text{via23}(c/\text{tunel.})} = 5,62\text{E}-14$	3,09E-11 1,33E-11 1,33E-11	1,33E-11	(44)
3 ^c	$k_1 = k_{\text{prim}}F(-\text{CO}) = 1,3\text{E}-12$ $k_{\text{via21}(s/\text{tunel.})} = 7,39\text{E}-16$ $k_{\text{via21}(c/\text{tunel.})} = 5,80\text{E}-15$	$k_2 = k_{\text{sec}}F(\text{C}(\text{O})\text{O}-)F(\text{CH}_3) = 3,3\text{E}-12$ $k_{\text{via22}} = 1,33\text{E}-11$	$k_3 = k_{\text{prim}}F(-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-) = 8,3\text{E}-12$ $k_{\text{via23}(s/\text{tunel.})} = 2,17\text{E}-14$ $k_{\text{via23}(c/\text{tunel.})} = 5,62\text{E}-14$	1,3E-11 1,33E-11 1,33E-11		(44)
4 ^d	desprezado $k_{\text{via21}(s/\text{tunel.})} = 7,39\text{E}-16$ $k_{\text{via21}(c/\text{tunel.})} = 5,80\text{E}-15$	$k_2 = k_{\text{sec}}F(\text{RC}(\text{O})\text{O}-)F(\text{CH}_3) = 5,504\text{E}-12$ $k_{\text{via22}} = 1,33\text{E}-11$	$k_3 = k_{\text{prim}}F(\text{RC}(\text{O})\text{OCH}_2-) = 1,195\text{E}-11$ $k_{\text{via23}(s/\text{tunel.})} = 2,17\text{E}-14$ $k_{\text{via23}(c/\text{tunel.})} = 5,62\text{E}-14$	1,7E-11 1,33E-11 1,33E-11	1,76E-11	(45)

a: $k_{\text{prim}} = 3,32\text{E}-11$, $F(-\text{CO}) = F(\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 0,04$, k_{via19} e k_{via20} obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p); b: $k_{\text{prim}} = 3,32\text{E}-11$, $k_{\text{sec}} = 8,34\text{E}-11$, $F(-\text{CO}) = F(\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 0,04$, $F(\text{CH}_3) = 1$, $F(\text{CH}_2) = 0,79$, k_{via21} , k_{via22} e k_{via23} obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p); c: $k_{\text{prim}} = 3,32\text{E}-11$, $k_{\text{sec}} = 8,34\text{E}-11$, $F(-\text{CO}) = F(\text{C}(\text{O})\text{O}-) = 0,04$, $F(\text{CH}_3) = 1$, $F(-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-) = 0,25$, k_{via21} , k_{via22} e k_{via23} obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p); d: $k_{\text{prim}} = 3,32\text{E}-11$, $k_{\text{sec}} = 8,34\text{E}-11$, $F(\text{RC}(\text{O})\text{O}-) = 0,066$, $F(\text{RC}(\text{O})\text{OCH}_2-) = 0,36$; e: k_{prim} , k_{sec} , $F(\text{CH}_3)$ e $F(\text{CH}_2)$ a 296 K e demais dados a 298K.

5.3 Comparação entre reações com OH e Cl

As Tabelas 5.14 e 5.15 contêm os valores de constantes de velocidade canônica, incluindo a aproximação para efeito de tunelamento, calculadas e a porcentagem das mesmas em relação ao valor total para constantes das vias 15a, 17, 20 e 22. Os valores apresentados nessas tabelas são aqueles que ficaram mais próximos dos valores experimentais.

Dos resultados apresentados para o acetato de metila na Tabela 5.14, a reação com o hidrogênio do CH₃ do grupo metóxido é predominante tanto para a reação com OH quanto com Cl. Entretanto, os valores de constante de velocidade para a reação com Cl são maiores por um fator um pouco menor que 10. Do mesmo modo, para o acetato de etila, de acordo com os valores da Tabela 5.15, o ataque ao hidrogênio do grupo CH₂ é predominante tanto para as reações com OH ou Cl e as constantes de velocidade da reação com Cl são maiores por um fator um pouco menor que 10 em relação às reações com OH.

Tabela 5.14 - Valores de constantes de velocidade canônica para as vias dominantes de reação do acetato de metila com OH e Cl.

T/K	via15 _{total} ^a	% _{via15} ^b	T/K	via20 ^c	% _{via20} ^d
240	3,79E-13	95,19	264,5	1,43E-12	99,82
243	3,75E-13	95,14	274,5	1,46E-12	99,78
253	3,62E-13	94,96	281,5	1,48E-12	99,76
263	3,52E-13	94,77	298	1,53E-12	99,68
273	3,45E-13	94,56	310	1,57E-12	99,62
296	3,33E-13	94,04	331	1,66E-12	99,49
298	3,33E-13	93,99	354	1,77E-12	99,32
323	3,30E-13	93,39	380	1,91E-12	99,09
348	3,34E-13	92,79			
350	3,35E-13	92,74			
369	3,42E-13	92,29			
400	3,61E-13	91,60			
440	3,97E-13	90,79			

a: reação com OH, $k_{\text{via15a}} + k_{\text{via15b}}$ obtido com mPW1B95-41/6-31+G(d); b: $k_{\text{via15total}}/k_{\text{total}}$; c: reação com Cl, obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p); d: $k_{\text{via20}}/k_{\text{total}}$.

Tabela 5.15 - Valores de constantes de velocidade canônica para as vias dominantes de reação do acetato de etila com OH e Cl.

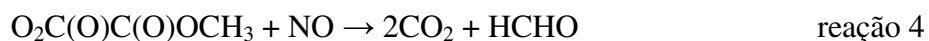
T/K	via17 ^a	% _{via17} ^b	T/K	via22 ^c	% _{via22} ^d
240	4,26E-12	98,73	264,5	1,69E-11	99,78
243	4,07E-12	98,66	281,5	1,48E-11	99,68
253	3,53E-12	98,40	298	1,33E-11	99,54
263	3,10E-12	98,09	310	1,24E-11	99,41
273	2,76E-12	97,74	331	1,12E-11	99,13
283	2,48E-12	97,33	354	1,02E-11	98,74
296	2,18E-12	96,73	380	9,42E-12	98,16
298	2,14E-12	96,62			
323	1,75E-12	95,13			
348	1,49E-12	93,20			
350	1,47E-12	93,03			
369	1,33E-12	91,23			
400	1,17E-12	87,75			
440	1,03E-12	82,34			

a: reação com OH, obtido com mPW1B95-44/6-31+G(d); b: $k_{\text{via17}}/k_{\text{total}}$; c: reação com Cl, obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p); d: $k_{\text{via22}}/k_{\text{total}}$.

A partir de nossos resultados temos que apenas uma fração muito pequena da reação (sempre abaixo de 1% para as reações com cloro e 15% para as reações com OH) ocorre com abstração do hidrogênio do grupo CH₃ do grupo carboxilato, tanto para a reação do radical OH ou Cl com os acetatos de metila ou etila. Esses resultados diferem dos resultados experimentais obtidos por Tyndall *et al.* (98) que determinaram que o ataque ao grupo CH₃ ligado ao grupo carboxilato do acetato de metila corresponde a 30 a 40% da reação com OH. Entretanto, o meio reacional deles é mais complexo, a reação foi feita numa mistura de acetato de metila, oxigênio e NO. Neste experimento eles obtiveram um grande rendimento de CO₂ quando comparado com a mesma reação obtida com Cl ao invés de OH. Os autores explicam este fato através de um mecanismo onde o radical gerado pelo ataque ao grupo CH₃ após uma série de reações forma um radical alcóxido, $\cdot\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, que por sua vez reage com O₂ formando o glicoxilato de metila, HC(O)C(O)OCH₃.



O glicoxilato de metila pode reagir com OH levando a produção de duas moléculas de CO₂:



Também, é possível que o radical $\cdot\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ se decomponha em CO + CH₃OCO, que oxida para CO e CO₂. O glicoxilato de metila pode, também, sofrer fotólise e gerar HCO + CH₃OCO. O impacto total destas reações seria produzir uma molécula de CO₂ por molécula de glicoxilato de metila. Entretanto, os resultados experimentais são consistentes com 30 a 40 % de ataque ao grupo CH₃ do grupo carboxilato e a formação de duas moléculas de CO₂ por molécula reagente (via reação 4).

Segundo os autores, a diferença na quantidade de CO₂ gerada na reação feita com o radical OH, ao invés de Cl, seria devido ao ataque do radical OH ao grupo CH₃ ligado ao carboxilato, enquanto na reação com Cl esse ataque praticamente não ocorre (o Cl reagiria preferencialmente com o outro grupo CH₃ da molécula). Entretanto, no mecanismo de reação apresentado por eles é necessário que exista o radical OH para que a reação 2 ocorra, e na reação com Cl não haveria OH, o que pode ter sido um dos motivos dos diferentes rendimentos de CO₂ observados. Outra via de reação que pode levar a uma maior produção do dióxido de carbono é que o ácido acético formado através da reação 5 pode sofrer reação de descarboxilação catalisada pela água (reação 6) que é formada na reação do radical OH com o acetato de metila, sendo esse mecanismo de catálise pela água já proposto por Ruelle (50).



Esses fatos colocam em dúvida a conclusão de Tyndall *et al.* (98) de que o radical OH teria um rendimento de 30 a 40% de ataque ao grupo CH₃ ligado ao carboxilato do acetato de metila. Entretanto, também em nossos cálculos, assim como nos resultados experimentais, o radical OH reage mais intensamente com o grupo CH₃ da porção carboxilato da molécula do que o Cl.

Enquanto todas as vias de reação dos acetatos com radical OH são exotérmicas para a via 23a e 23b, da reação do acetato de etila com Cl, a reação é endotérmica, mas com valor muito próximo de 0 kcal mol⁻¹.

As vias 15a e 17 são as vias de menor barreira de energia para a reação dos acetatos com OH. As estruturas dos estados de transição dessas vias (53a e 60, respectivamente) apresentam como característica a proximidade do hidrogênio do OH e o oxigênio da carbonila, o que sugere a estabilização do estado de transição. Esta estabilização pode ser observada quando comparamos as vias 15a e 15b, onde na via 15b o grupo OH tem outra orientação no estado de transição, que afasta o hidrogênio do radical OH em relação ao oxigênio da carbonila, elevando a barreira de energia para a reação em cerca de 2,8 kcal mol⁻¹.

As vias 20 e 22 são equivalentes às vias 15 e 17, respectivamente, pois geram os mesmos radicais a partir do ataque ao hidrogênio do carbono ligado ao oxigênio do carboxilato. Entretanto, nas vias 20 e 22 o reagente é o átomo de cloro que, diferentemente do radical OH, não tem hidrogênio para interagir com o oxigênio da carbonila. Entretanto, as barreiras de energia para as vias 20 e 22 obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) e CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) são as mais baixas que para as reações dos acetatos com OH (vias 15 e 17). A diferença entre as barreiras de energia obtidas com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) é pequena quando compararmos as vias 15a e 20 (0,90 kcal mol⁻¹ com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e 0,12 kcal mol⁻¹ com CCSD(T)/cc-

pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)), ou quando comparamos as vias 17 e 22 (2,38 kcal mol⁻¹ com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) e 0,56 kcal mol⁻¹ com CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p)).

Os resultados anteriores de SAR obtidos por outros autores (35;44;45) prevêm uma maior reatividade dos grupos CH₃ das moléculas do que o esperado de acordo com nossos cálculos. Para as reações com radical OH o método SAR e nossos cálculos resultam na mesma ordem de reatividade para os diferentes grupos das moléculas (CH₃ do alcóxido > CH₃ do carboxilato para o acetato de metila e CH₂ > CH₃ do alcóxido > CH₃ do carboxilato, para o acetato de etila). Já para as reações com Cl o método SAR resulta numa maior reatividade para o grupo CH₃ do alcóxido do que para o grupo CH₂ no acetato de etila, em contraste com nossos resultados.

De acordo com o método SAR, podemos com os fatores de substituintes observar se a reatividade é maior ou menor em relação aos alcanos devido a presença de um substituinte, no caso o grupo -C(O)O-. Para as reações com o radical OH o fator de substituinte F(-OC(O)R) é maior que um, indicando um aumento de reatividade em relação a reatividade dos alcanos com OH, já para as reações com Cl esse fator é menor que um, indicando uma menor reatividade em relação aos alcanos. Os demais fatores de substituintes, com a exceção do fator F(CH₃) que é igual a 1 por definição, são menores que um, indicando uma menor reatividade em relação aos alcanos.

5.4 Reações posteriores dos derivados das reações dos acetatos com OH e Cl

Nossos resultados são concordantes com os resultados experimentais (36), em que o ataque dos radicais OH e Cl ao hidrogênio do grupo CH₂ no acetato de etila é favorecido em relação ao ataque ao hidrogênio do grupo CH₃ adjacente. Também, para o acetato de metila, o

ataque ao hidrogênio do CH_3 ligado ao oxigênio é favorecido. Por isso, somente as reações posteriores que ocorrem com os produtos resultantes do ataque do radical OH e Cl a estes grupos foram estudadas. As vias estudadas com base nas reações propostas por Tuazon *et al.* (39) são apresentadas nas Figuras 5.19 a 5.21. A maioria das entalpias de reação (a 0 K), de nossos resultados na Tabela 5.16 tem valores negativos, relativo à reações exotérmicas, com exceção das vias 32, 39 a 41, 47, 49, 52 e 56. Também, as barreiras de energia para as reações em que foi possível determinar um estado de transição (i.e., não são simples rupturas de ligação) possuem valores abaixo de 22 kcal mol^{-1} .

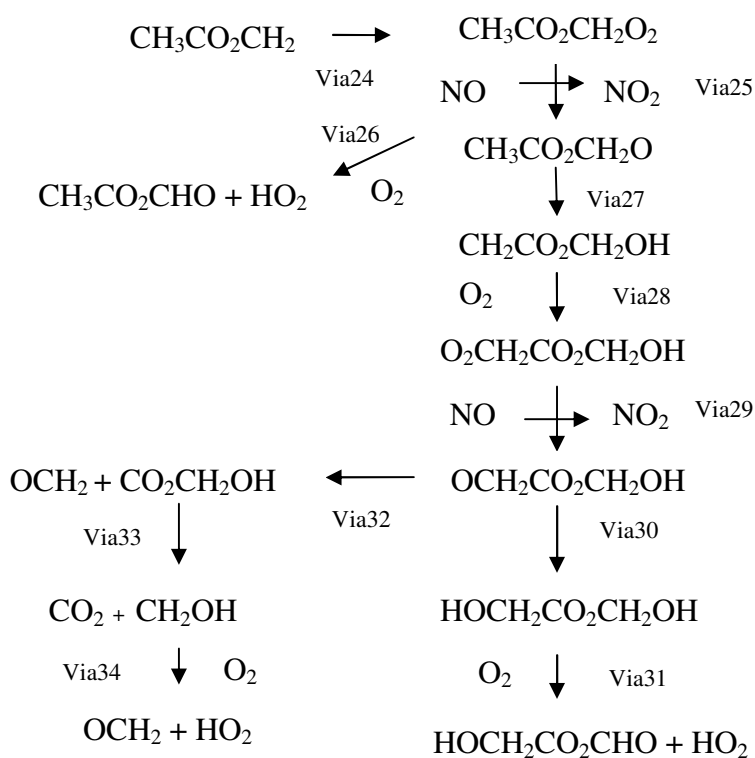


Figura 5.19. Reações do radical derivado do acetato de metila

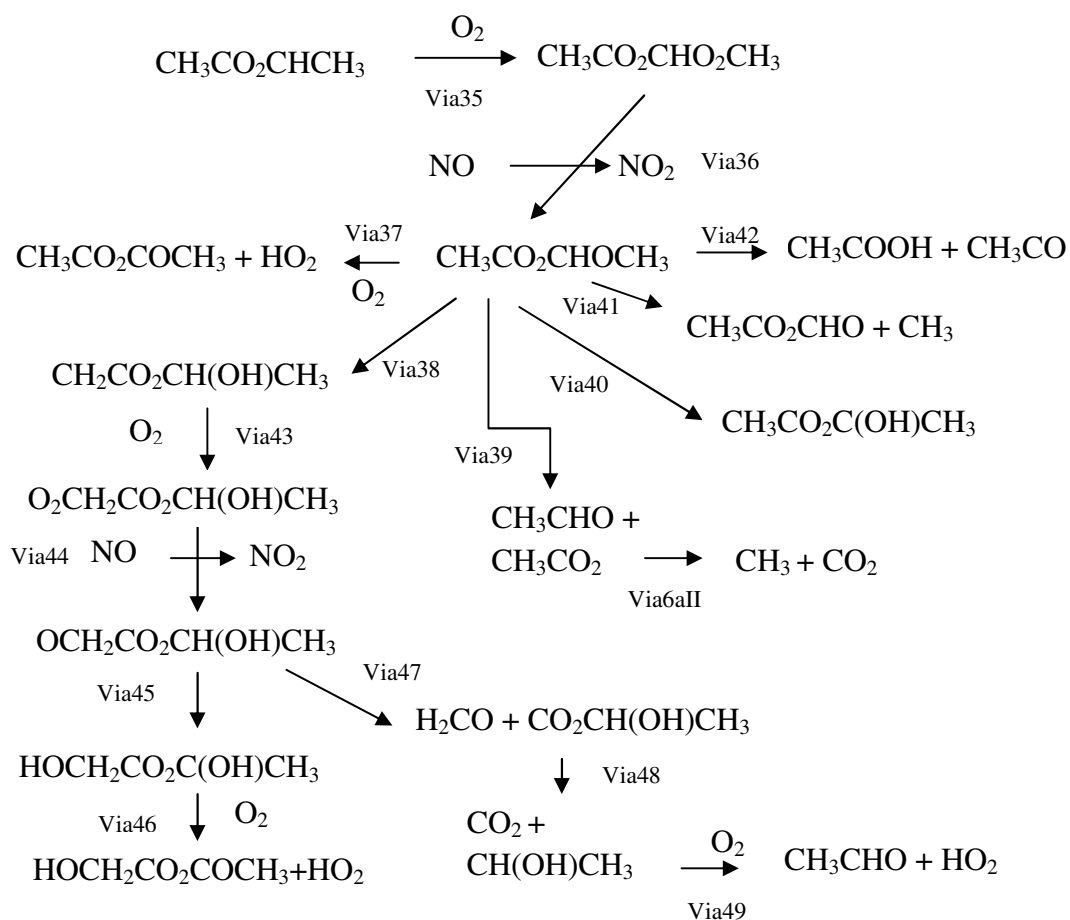


Figura 5.20. Reações do radical derivado do acetato de etila

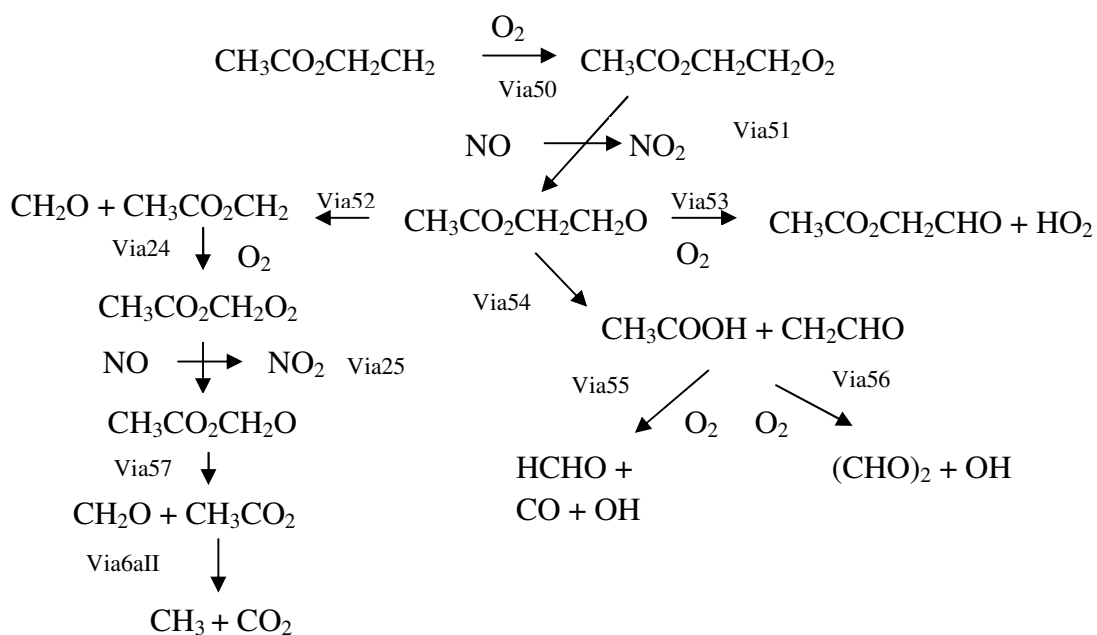


Figura 5.21. Reações do radical derivado do acetato de etila

Tabela 5.16 - Entalpias de reação e barreiras de energia em kcal mol⁻¹ a 0K para reações dos derivados dos acetatos com OH e Cl obtidos com B3LYP/6-311++(3df,p)

via	$\Delta H^{\#a}$	ΔH_r^b
6aII	4,5	-14,6
24		-26,9
25		-21,9
26		-33,6
27	21,4	-5,1
28		-19,1
29		-17,5
30	8,7	-10,0
31		-26,3
32		8,6
33		-21,0
35		-27,2
36		-20,4
37		-34,5
38	18,7	-6,5
39		5,8
40		-9,9
41	11,6	1,3
42	5,3	-11,2
43		-19,3
44		-17,6
45		-11,5
46		-24,8
47	12,10	8,16
48		-19,8
49		19,6
50		-27,9
51		-16,2
52	11,8	5,9
53		-28,1
54	21,0	-15,6
55		-41,1
56		23,4
57		-11,1

a: entalpia para formação do estado de transição ; b: entalpia de reação

5.5 Conclusões

Os valores de constante de velocidade canônica calculados indicam que a via predominante da reação do acetato de metila com Cl é a via 20, de ataque aos hidrogênios do grupo CH₃ ligado ao oxigênio. Para o acetato de etila a via predominante é a via 22, de ataque

aos hidrogênios do grupo CH_2 . Tanto os valores de constante de velocidade da via 20 como os da via 22 representam mais de 98% do valor total da constante final, dentro da faixa de temperatura estudada, em concordância com os resultados experimentais. Os valores de constante de velocidade da reação com cloro são cerca de dez vezes maiores que aquelas para as reações com radicais OH. Para o acetato de metila, dentre os métodos de cálculo utilizados o método $\text{CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)}$ é o que resulta em energias de barreira e estrutura do reagentes e estado de transição que permitem a obtenção de valores de constante de velocidade mais próximas dos valores experimentais, entretanto, falha ao tentar determinar a estrutura dos intermediários da via 20. Para o acetato de etila o método $\text{CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)}$ resulta em energias de barreira e estrutura dos reagentes e estado de transição que permitem a obtenção de valores de constante de velocidade mais baixas que os valores experimentais, e o comportamento das constantes em função da temperatura é o inverso daqueles dos valores experimentais (os valores experimentais das constantes diminuem com o aumento da temperatura e os valores calculados inicialmente diminuem, mas posteriormente aumentam), além disso este funcional não consegue determinar corretamente os intermediários das vias 21, 22, 23a e 23b. Assim, para o acetato de etila, os valores de constantes de velocidade mais próximos dos valores experimentais, e que apresentam comportamento correto em função da temperatura, foram obtidos a partir dos resultados de cálculos $\text{CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311+G(d,p)}$.

Assim como para as reações com radical OH, considerar que as reações ocorrem em duas etapas, a primeira com um pré-equilíbrio entre reagentes e o intermediário anterior ao estado de transição, e uma segunda etapa onde este intermediário reage através do estado de transição, sendo considerado o efeito de tunelamento, não leva a uma aproximação dos valores calculados em relação aos valores experimentais, e sim a uma maior diferença entre estes valores. Estes resultados indicam que a reação ocorre em uma única etapa, ou seja, os

intermediários têm uma vida curta e não entram em equilíbrio térmico através de choques com outras moléculas, o que levaria a um mecanismo de duas etapas (estabilização do intermediário seguido pela reação deste intermediário para formar os produtos).

A maioria das reações são exotérmicas com exceção das vias 23a e b, e os intermediários que ocorrem antes e após os estados de transição também têm energia abaixo dos reagentes. Entretanto, em alguns casos não foi possível determinar uma estrutura única para esses intermediários, e em outros foi obtido um intermediário diferente para uma via de acordo com o método de cálculo empregado, ou até mesmo mais de uma estrutura de intermediário para uma via e um único método.

Assim como para as reações com radical OH, comparando os valores de constante de velocidade obtidos para a reação do acetato de metila ou etila com Cl a partir dos resultados de um determinado método, CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p), CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311++G(d,p) ou BHandHLYP/6-311+G(d,p), observamos que a reatividade do acetato de etila é maior que a do acetato de metila.

Com o método SAR o resultado final dos valores de constantes de velocidade é próximo aos valores experimentais, mas falha ao descrever a participação de cada grupo na reação global. Isto é, segundo os resultados de SAR, a reação ao grupo CH₃ da porção alcóxido passa a ser predominante sobre a reação ao grupo CH₂ nas reações do acetato de etila com Cl, enquanto nossos cálculos indicam que a reação com o grupo CH₂ é predominante. E, para o acetato de metila, o método SAR prevê uma reatividade igual para ambos os grupos CH₃, mas nossos cálculos indicam que a reação ocorre predominantemente no grupo CH₃ ligado ao oxigênio, na porção alcóxido da molécula.

Os valores de constantes calculadas incluindo a aproximação para efeito de tunelamento ficam mais próximos dos valores obtidos com SAR para as reações de abstração de hidrogênio dos grupos CH₃.

6 Conclusões Gerais

Nesta tese foram desenvolvidos cálculos *ab initio* e do funcional de densidade, com o objetivo de obter as estruturas, energias e frequências vibracionais de reagentes, produtos e intermediários das reações dos acetatos de metila e etila. Os resultados desses cálculos foram utilizados na determinação de constantes de velocidades de acordo com a teoria RRKM para as reações multifônicas, incluindo a determinação variacional do estado de transição e de constantes de velocidades para as reações com estado de transição livre, e na determinação das constantes de velocidade canônicas para as reações dos acetatos com radicais OH e átomos de cloro sendo, nestes casos, verificado o efeito de tunelamento no valor das constantes. Os resultados obtidos permitem as seguintes considerações:

Nas reações multifônicas, a análise das constantes microcanônicas obtidas com a teoria RRKM, em conjunto com a análise das barreiras de energia obtidas através de cálculos de estrutura eletrônica, permite prever a ocorrência de mais vias de reação do que os resultados experimentais na literatura (14) indicam ocorrer. Uma possível explicação para que algumas vias de reação não ocorram é a semelhança entre as estruturas das moléculas no caminho reacional dessas vias em relação a estruturas no caminho reacional de outras vias, cujos produtos foram observados experimentalmente. Essas semelhanças entre estruturas nos caminhos de reação que levam do reagente ao estado de transição foram observados através de cálculos de reação de coordenada intrínseca. Além disso, a formação de moléculas ativadas quimicamente, onde a molécula que sofre reação é gerada através de uma reação química, com energia distribuída nos modos vibracionais e rotacionais que favorece um caminho de reação em detrimento de outro, é uma explicação possível para que uma via de reação ocorra e outra, também possível, não ocorra. Nas reações com estado de transição livre foi observado que, determinando a posição do estado de transição através do valor máximo da variação da energia de Gibbs em função da coordenada de reação, os valores de constantes de velocidade

microcanônicas são maiores do que os valores obtidos quando a metodologia empregada para a obtenção da localização do estado de transição e das constantes microcanônicas foi a desenvolvida por Forst (1), que considera que parte das frequências vibracionais na molécula reagente se transformam em rotações nos produtos.

A reação de abstração de hidrogênio de moléculas orgânicas é uma etapa importante das reações desses compostos na atmosfera, que leva a formação do *smog* fotoquímico (9), principalmente na reação com o radical OH, que existe em toda a troposfera do planeta em contraste com os átomos de cloro encontrado em regiões marítimas. Nas reações dos acetatos de metila e etila com radicais OH e átomos de cloro, foi observado que a abstração de hidrogênio nos acetatos ocorrem preferencialmente na porção alcóxido do acetato de metila e no grupo CH₂ do acetato de etila, sendo ainda para este acetato a abstração de hidrogênio do grupo CH₃ na porção alcóxido favorecida em relação à abstração no outro grupo CH₃, na porção carboxilato. Portanto, a via predominante de reação é o ataque aos hidrogênios do grupo ligado diretamente ao oxigênio da molécula, responsável pelo valor da constante final de mais de 93% nas reações com OH e 99% nas reações com Cl, a 298K, em concordância com os resultados experimentais. Os valores de constante de velocidade para a reação do acetato de etila são maiores, cerca de 10 vezes, que os valores para o acetato de metila, e este fato se deve a maior reatividade do grupo CH₂ do acetato de etila e não ao fato deste acetato ter mais hidrogênios que o acetato de metila. Os valores de constante de velocidade calculados para a reação com átomos de cloro são cerca de 10 vezes maiores que os valores de constante para as reações com o radical OH. As reações ocorrem numa única etapa, onde os reagentes formam um intermediário, que não é estabilizado através da troca de energia por choques com outras moléculas. Esse fato pôde ser comprovado estudando o efeito nos valores de constante de velocidade de um mecanismo de reação em duas etapas, com um pré equilíbrio entre reagentes e intermediários, seguida por uma etapa de reação desses

intermediários formando o estado de transição, sendo considerado o efeito de tunelamento para esta segunda etapa. Neste modelo os valores de constante de velocidade calculados aumentam consideravelmente, a baixas temperaturas para as reações com OH e em toda a faixa de temperatura estudada para a reação com Cl, se distanciando dos valores experimentais. Um método que pode ser utilizado para estimar os valores de constante de velocidade é o método de estrutura reatividade (SAR) (90). Entretanto, este método prevê uma maior reatividade dos hidrogênios nos grupos CH₃ na porção carboxilato em ambas as moléculas e na porção alcóxido do acetato de etila, em contraste com os resultados obtidos neste trabalho, sendo que para as reações com Cl o método SAR prevê uma maior reatividade do grupo CH₃ em relação ao grupo CH₂ na porção alcóxido da molécula, indicando uma ordem de reatividade diferente àquela determinada neste trabalho.

Referências*

- (1) FORST, W. Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition-function, with examples - $\text{CH}_3+\text{H}, \text{CH}_3+\text{CH}_3$. *Journal of Physical Chemistry*, Maio 1991, vol. 95, 9, p. 3612-3620.
- (2) FERRARI, C. Université Joseph Fourier-Grenoble, 1995. *apud*. PICQUET-VARRAULT, B. ; DOUSSIN, J. F.; DURAND-JILIBOIS, R. D.; CALIER, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, vol.3, 13, p. 2595-2606.
- (3) PEDERSEN, J.R.; INGEMARSSON, A.; OLSSON, J.O. Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS. *Chemosphere*, Maio 1999. vol. 38, 11, p. 2467-2474.
- (4) SZYBIST, J.P.; SONG. J.H.; ALAM, M.; BOEHMAN, A.L. Biodiesel combustion, emissions and emission control. *Fuel Processing Technology*, Julho 2007, vol. 88, 7, p. 679-691.
- (5) WALLINGTON, T.J.; KAISER, E.W.; FARRELL, J.T. Automotive fuels and internal combustion engines: a chemical perspective. *Chemical Society Review*, Janeiro 2006, vol. 35, 4, p. 335-347.
- (6) CAREY, F. *Organic Chemistry*. 4 ed. New York: McGraw-Hill; 2000, ISBN 0-07-290501-8
- (7) KROSCHWITS, J. I. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4 ed. John Wiley & Sons, 1997, ISBN 0471526932.
- (8) MCMURRY, J. *Organic Chemistry*. 7 ed. Belmont: Brooks/Cole,Thomson; 2008, ISBN-10 0-495-11628-9.
- (9) HARRISON, R.M. *Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*. 3 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999, ISBN 0-85404-584-8
- (10) DANEN, W.C.; MUNSLOW, W.D.; SETSER, D.W. IR laser-induced organic-reactions .1. Irradiation of ethyl-acetate with a pulsed CO_2 -laser - selective inducement vs thermal-reaction. *Journal of the American Chemical Society*, Outubro 1977, vol. 99, 21, p. 6961-6963.

*De acordo com: International Standartization Organization (ISO) – ISO 690 e 690.2.

- (11) WOLF, T.; ROSIE, D.M.; Pyrolysis-gas chromatography of simple organic molecules. *Analytical Chemistry*, Junho 1967, vol. 39, 7, p. 725-729.
- (12) GIL'BURD, M.M.; MOIN, F.B. Mass-spectrometric study of the kinetics of fast high-temperature reactions. III. Thermal decomposition of methyl acetate. *Kinetika i Kataliz*, 1972, vol. 13, 4, p. 836-842.
- (13) SULZMANN, K.G.P.; BAXTER, D.E.; KHAZRA, M.; LUND, T.S. Initiation of methyl acetate pyrolysis in argon-diluted mixtures behind reflected shock-waves. *Journal of Physical Chemistry*, Agosto 1985, vol. 89, 16, p. 3561-3566.
- (14) HINTSA, E.J.; WODTKE, A.M.; LEE, Y.T. Infrared multiphoton dissociation of ethyl and methyl acetate. *Journal of Physical Chemistry*, Setembro 1988, vol. 92, 19, p. 5379-5387.
- (15) CARLSEN, L.; EGSGAARD, H.; PAGSBORG, P. Gas-phase thermolyses. Part 5. Thermally-induced rearrangement of methyl acetate in the gas phase. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry*, Janeiro 1981, 9, p.1256-1259.
- (16) ROTH, W.L.; ROLLEFSON, G.K. The photolysis of methyl acetate. *Journal of the American Chemical Society*, Março 1942, vol. 64, 3, p. 490-494.
- (17) ROYAL, J.K.; ROLLEFSON, G.K. The Photolysis of Simple Alkyl Esters. *Journal of the American Chemical Society*, Junho 1941, vol. 63, 6, p. 1521-1525.
- (18) AUSLOOS, P.; REBBERT, R.E. Intramolecular rearrangements .5. Formation of ethylene in photolysis of ethyl acetate from 4 to 5000 degrees K. *Journal of Physical Chemistry*, Janeiro 1963, vol. 67, 1, p. 163-167.
- (19) GUTMAN, D.; BRAUN, W.; TSANG, W. Comparison of thermal and infrared-laser induced unimolecular decompositions of allylmethylether, ethylacetate, and isopropylbromide. *Journal of Chemical Physics*, Novembro 1977, vol. 67, 9, p. 4291-4296.
- (20) DANEN, W.C.; RIO, V.C.; SETSER, D.W. Multi-photon infrared laser-induced absorption and reaction of organic esters. *Journal of the American Chemical Society*, Outubro 1982; vol. 104, 20, p.5431-5440.
- (21) JANG J.C.; SETSER, D.W.; DANEN, W.C. Multi-photon laser-induced chemistry of organic esters - Comparison with master equation calculated results. *Journal of the American Chemical Society*, Outubro 1982, vol. 104, 20, p. 5440-5452.

- (22) EBERHARDT, J.E.; KNOTT, R.B.; PRYOR, A.W.; GILBERT, R.G. Master equation description of the multi-photon decomposition of ethyl-acetate. *Chemical Physics*, Julho 1982, vol. 69, 1-2, p. 45-59.
- (23) BLADES, A.T. The kinetics of the pyrolysis of ethyl and isopropyl formates and acetates. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, Abril 1954, vol. 32, 4, p. 366-372.
- (24) BLADES, A.T.; GILDERSON, P.W. The hydrogen isotope effect in the pyrolysis of ethyl-1,1,2,2-d₄ acetate. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, Setembro 1960, vol. 38, 9, p. 1401-1406.
- (25) BLADES, A.T.; GILDERSON, P.W. The secondary hydrogen isotope effects in the pyrolysis of ethyl-d₅ acetate and ethyl acetate-d₃. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, Setembro 1960, vol. 38, 9, p. 1407-1411.
- (26) SCHEER, J.C.; KOOYMAN, E.C.; SIXMA, F.L. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1963, 82, p. 1123. *apud*. EBERHARDT, J.E.; KNOTT, R.B.; PRYOR, A.W.; GILBERT, R.G. master equation description of the multi-photon decomposition of ethyl-acetate. *Chemical Physics*, Julho 1982. vol. 69, 1-2, p. 45-59.
- (27) BAYKUT, G.; WATSON, C.H.; WELLER, R.R.; EYLER, J.R. Infrared multiphoton dissociation of some oxygen-containing hydrocarbon ions - Differentiation of isomeric ion structures in the gas-phase. *Journal of the American Chemical Society*, Dezembro 1985, vol. 107, 26, p. 8036-8042.
- (28) SAITO, K.; SASAKI, T.; YOSHINOBU, I.; IMAMURA, A. Thermal-decomposition of ethyl-acetate: Branching ratio of the competing paths in the pyrolysis of the produced acetic-acid. *Chemical Physics Letters*, Julho 1990, vol. 170, 4, p. 385-388.
- (29) KNOTT, R.B.; PRYOR, A.W. Multi-photon dissociation of ethyl-acetate by a CO₂ laser. *Journal of Chemical Physics*, Outubro 1979, vol. 71, 7, p. 2946-2948.
- (30) TAYLOR, R. Nature of transition-state in ester pyrolysis .2: Relative rates of pyrolysis of ethyl, isopropyl, and tert-butyl acetates, phenylacetates, benzoates, phenyl carbonates, and n-phenylcarbamates. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, Janeiro 1975, 10, p. 1025-1029.
- (31) NORFOLK, S.D.B.; TAYLOR, R. Mechanism of gas-phase pyrolysis of esters .4: Effects of substituents at beta-carbon atom. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, Janeiro 1976, 3, p. 280-285.

- (32) BENSON, S.W.; O'NEAL, H.E. *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*. ed. Washington :U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards Report; 1970. *apud*. HINTSA, E.J.; WODTKE, A.M.; LEE, Y.T. Infrared multiphoton dissociation of ethyl and methyl acetate. *Journal of Physical Chemistry*, Setembro 1988, vol. 92, 19, p. 5379-5387.
- (33) BENSON, S.W. *Thermochemical Kinetics* . 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1976, ISBN 0-471-06781-4
- (34) O'NEAL, H.E.; BENSON, S.W. *Free Radicals*. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1973, vol.II. *apud*. HINTSA, E.J.; WODTKE, A.M.; LEE, Y.T. Infrared multiphoton dissociation of ethyl and methyl acetate. *Journal of Physical Chemistry*, Setembro 1988, vol. 92, 19, p. 5379-5387.
- (35) EL BOUDALI, A.; LE CALVÉ, S.; LE BRAS, G.; MELLOUKI, A. Kinetic studies of OH reactions with a series of acetates. *Journal of Physical Chemistry*, Julho 1996, vol. 100, 30, p. 12364-12368.
- (36) PICQUET-VARRAULT, B.; DOUSSIN, J.F.; DURAND-JOLIBOIS, R.; CARLIER, P. FTIR spectroscopic study of the OH-induced oxidation of two linear acetates: ethyl and n-propyl acetates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Junho 2001, vol. 3, 13, p. 2595-2606.
- (37) CAMPBELL, I.M.; PARKINSON, P.E. Rate constants for reactions of hydroxyl radicals with ester vapors at 292 K. *Chemical Physics Letters*, Janeiro 1978, vol. 53, 2, p. 385-387.
- (38) WALLINGTON, T.J.; DAGAUT, P.; LIU, R.H.; KURYLO, M.J. The gas-phase reactions of hydroxyl radicals with a series of esters over the temperature-range 240-440 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, Fevereiro 1988, vol. 20, 2, p. 177-186.
- (39) TUAZON, E.C.; ASCHMANN, S.M.; ATKINSON, R.; CARTER, W.P.L. The reactions of selected acetates with the OH radical in the presence of NO: Novel rearrangement of alkoxy radicals of structure RC(O)OCH(O)R. *Journal of Physical Chemistry A*, Março 1998, vol. 102, 13, p. 2316-2321.
- (40) ANDERSEN, V.F.; NILSSON, E.J.K.; JORGENSEN, S.; NIELSEN, O.J.; JOHNSON, M.S. Methyl acetate reaction with OH and Cl: Reaction rates and products for a biodiesel analogue. *Chemical Physics Letters*, Abril 2009, vol. 472, 1-3, p. 23-29.
- (41) RAYEZ, M.T.; PICQUET-VARRAULT, B.; CARALP, F.; RAYEZ, J.C. CH₃C(O)OCH(O·)CH₃ alkoxy radical derived from ethyl acetate: Novel rearrangement confirmed by computational chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Outubro 2002, vol. 4, 23, p. 5789-5794.

- (42) SMITH, D.F.; MCIVER, C.D.; KLEINDIENST, T.E. Kinetics and mechanism of the atmospheric oxidation of tertiary amyl methyl-ether. *International Journal of Chemical Kinetics*, Maio 1995, vol. 27, 5, p. 453-472.
- (43) NOTARIO, A.; LE BRAS, G.; MELLOUKI, A. Absolute rate constants for the reactions of Cl atoms with a series of esters. *Journal of Physical Chemistry A*, Abril 1998, vol. 102, 18, p. 3112-3117.
- (44) CUEVAS, C.A.; NOTARIO, A.; MARTINEZ, E.; ALBALADEJO, J. Influence of temperature in the kinetics of the gas-phase reactions of a series of acetates with Cl atoms. *Atmospheric Environment*, Setembro 2005, vol. 39, 28, p. 5091-5099.
- (45) XING, J.H.; TAKAHASHI, K.; HURLEY, M.D.; WALLINGTON, T.J. Kinetics of the reactions of chlorine atoms with a series of acetates. *Chemical Physics Letters*, Junho 2009, vol. 474, 4-6, p. 268-272.
- (46) CHRISTENSEN, L.K.; BALL, J.C.; WALLINGTON, T.J. Atmospheric oxidation mechanism of methyl acetate. *Journal of Physical Chemistry A*, Janeiro 2000, vol. 104, 2, p. 345-351.
- (47) LEE, I.; PARK, Y.S.; LEE, B.S. Determination of reactivity by MO theory .50: MO studies on the gas-phase pyrolysis of esters. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Junho 1987, vol. 8, 3, p. 193-196.
- (48) LEE, I.; CHA, O.J.; LEE, B.S. Theoretical studies on the gas-phase pyrolysis of esters. *Journal of Physical Chemistry*, Maio 1990, vol. 94, 10, p. 3926-3930.
- (49) ADEJORO, I.A.; BAMKOLE, T.O. Semi-empirical quantum mechanical, molecular orbital method using mopac: Calculation of the Arrhenius parameters for the pyrolysis of some alkyl acetates. *Journal of Applied Sciences*, 2005; vol. 5, 9, p. 1559-1563.
- (50) RUELLE, P. *ab initio* quantum-chemical study of the unimolecular pyrolysis mechanisms of acetic-acid. *Chemical Physics*, Dezembro 1986, vol. 110, 2-3, p. 263-274.
- (51) YANG, L.; LIU, J.Y.; LI, Z.S. Theoretical studies of the reaction of hydroxyl radical with methyl acetate. *Journal of Physical Chemistry A*, Julho 2008, vol. 112, 28, p. 6364-6372.
- (52) JORGENSEN, S.; ANDERSEN, V.F.; NILSSON, E.J.K.; NIELSEN, O.J.; JOHNSON, M.S. Theoretical study of the gas phase reaction of methyl acetate with the hydroxyl radical: Structures, mechanisms, rates and temperature dependencies. *Chemical Physics Letters*, Abril 2010, vol. 490, 4-6, p. 116-122.

- (53) FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A.; JR., VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G.; A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H.; P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. *Gaussian 03, Revision D.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (54) HOLBROOK, K.A.; PILLING, M.J.; ROBERTSON, S.H. *Unimolecular Reactions*. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, Inc.; 1996, ISBN 0-471-92268-4.
- (55) PRADIE, N. A.; LINNERT, H. V. *SuperRRKM*, 2010. Disponível em <<http://www.usp.br/massa/RRKM/superRRKM.zip>>.
- (56) GHYSELS, A.; VERSTRAELEN, T.; HEMELSOET, K.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V. TAMkin: A Versatile Package for Vibrational Analysis and Chemical Kinetics. *Journal of Chemical Information and Modeling*, Setembro 2010, vol. 50, 9, p. 1736-1750.
- (57) JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc; 1999, ISBN 0-471-98055-4.
- (58) LEVINE, I.N. *Quantum Chemistry*. 5 ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000, ISBN 0-13-685512-1.
- (59) HEHRE, W.J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P.V.R.; POPLE, J.A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1986, ISBN 0-471-81241-2.
- (60) SZABO, A.; OSTLUND, N.S. *Modern Quantum Chemistry*. ed. 1st. revised. Mineola: Dover Publications, Inc., 1996, ISBN 0-486-69186-1.

- (61) PRADIE NA. *Caracterização de Haloetenos: Isômeros de C₂F₂Cl₂*. São Paulo: Instituto de Química; Universidade de São Paulo, 2006. 200p. Dissertação de Mestrado em Físico-Química.
- (62) FORESMAN, J.B.; FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. ed. 2. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996, ISBN 0-9636769-3-8.
- (63) MOLLER, C.; PLESSET, M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, Outubro 1934; vol. 46, 7, p. 0618-0622.
- (64) POPLE, J.A.; KRISHNAN, R.; SCHLEGEL, H.B.; BINKLEY, J.S. Electron correlation theories and their application to study of simple reaction potential surfaces. *International Journal of Quantum Chemistry*, Novembro 1978, vol. 14, 5, p. 545-560.
- (65) BARTLETT, R.J. Coupled-cluster approach to molecular-structure and spectra : a step toward predictive quantum-chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, Março 1989, vol. 93, 5, p. 1697-1708.
- (66) LEE, T.J.; TAYLOR, R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, Abril 1989, vol. 36, S23, p.199-207.
- (67) HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 1964, vol. 136, 3B, B864.
- (68) KWOK, E.S.C.; ATKINSON, R. Estimation of hydroxyl radical reaction-rate constants for gas-phase organic-compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmospheric Environment*, Julho 1995, vol. 29, 14, p. 1685-1695.
- (69) KOCH, W; HOLTHAUSEN, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2 ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2001, ISBN 3-527-30372-3.
- (70) PARR, R.G.; YANG, W. Density-Functional Theory of atoms and Molecules, vol.16. In Breslow,R.; Goodenough,J.B.; Halpern,J.; Rowlinson,J.S. *The International Series of Monographs on Chemistry*. New York: Oxford University Press, 1989, ISBN 0-19-504279-4.
- (71) SHOLL, D.S.; STECKEL, J.A. *Density Functional Theory - A Practical Introduction*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2009, ISBN 978-0-470-37317-0.
- (72) BECKE, A.D. density-functional thermochemistry .3: the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, Abril 1993, vol. 98, 7, p. 5648-5652.

- (73) ALBU, T.V.; SWAMINATHAN, S. Hybrid density functional theory with specific reaction parameter: Hydrogen abstraction reaction of fluoromethane by the hydroxyl radical. *Journal of Physical Chemistry A*, Junho 2006, vol. 110, 24, p. 7663-7671.
- (74) ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: The MPW1B95 and MPWB1K models and comparative assessments for hydrogen bonding and van der Waals interactions. *Journal of Physical Chemistry A*, Agosto 2004, vol. 108, 33, p. 6908-6918.
- (75) EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics*, Fevereiro 1935, vol. 3, 2, p.107-115.
- (76) MCQUARRIE, D.A; SIMON, J.D. *Physical Chemistry, a molecular approach*. Sausalito: University Science Books, 2010, ISBN 0-935702-99-7.
- (77) GOODISMAN, J. *Statistical mechanics for Chemists*. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997, ISBN 0-471-16812-2.
- (78) ROBERTO-NETO, O. Elements of chemical dynamics on the level of the variational transition state theory with interpolated correctons. *Quimica Nova*, Setembro-Outubro1999, vol. 22, 5, p. 737-743.
- (79) BEYER, T.; SWINEHAR, D.F. Algorithm 448: Number of Multiply-Restricted Partitions [A1]. *Communications of the Association for Computing Machinery*, Junho 1973, vol. 16, 6, p. 379-379.
- (80) STEIN, S.E.; RABINOVICH, B.S. Accurate evaluation of internal energy-level Sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors. *Journal of Chemical Physics*, Março 1973, vol. 58, 6, p. 2438-2445.
- (81) WHITTEN, G.Z.; RABINOVICH, B.S. Approximation for rotational-vibration energy level sums. *Journal of Chemical Physics*, Setembro 1964, vol. 41, 6, p. 1883-1883.
- (82) BAER, T.; HASE, W.L. *Unimolecular reaction dynamics, theory and experiments*. ed. New York: Oxford University Press, Inc., 1996, ISBN 0-19-507494-7.
- (83) IUPAC. COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY 07 SEPTEMBER 2009 [on-line]. [2010-10-25]. Disponível em <<http://goldbook.iupac.org/V06603.html>> .

- (84) FERNANDEZ-RAMOS, A.; MILLER, J.A.; KLIPPENSTEIN, S.J.; TRUHLAR, D.G. Modeling the kinetics of bimolecular reactions. *Chemical Reviews*, Novembro 2006, vol. 106, 11, p. 4518-4584.
- (85) MASGRAU, L.; GONZALEZ-LAFONT, A.; LLUCH, J.M. Effect of a complex formation on the calculated low-pressure rate constant of a bimolecular gas-phase reaction governed by tunneling. *Journal of Computational Chemistry*, Dezembro 1999, vol. 20, 16, p. 1685-1692.
- (86) MCMAHON, R.J. Chemical reactions involving quantum tunneling. *Science*, Fevereiro 2003, vol. 299, 5608, p. 833-834.
- (87) TRUONG, T.N.; Truhlar, D.G. Ab initio transition-state theory calculations of the reaction-rate for $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$. *Journal of Chemical Physics*, Agosto 1990, vol. 93, 3, p. 1761-1769.
- (88) ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. *Physical Review*, Junho 1930, vol. 35, 11, p. 1303-1309.
- (89) PARDO, L.; BANFELDER, J.R.; OSMAN, R. Theoretical-studies of the kinetics, thermochemistry, and mechanism of h-abstraction from methanol and ethanol. *Journal of the American Chemical Society*, Março 1992, vol. 114, 7, p. 2382-2390.
- (90) ATKINSON, R. A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of oh radicals with organic-compounds. *International Journal of Chemical Kinetics*, Setembro 1987, vol. 19, 9, p. 799-828.
- (91) ASCHMANN, S.M.; ATKINSON, R. Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, Junho 1995, vol. 27, 6, p. 613-622.
- (92) BENSON, S.W.; SPOKES, G.N. very low-pressure pyrolysis .1: kinetic studies of homogeneous reactions at molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, Maio 1967, vol. 89, 11, p. 2525-2532.
- (93) AMMAL, S.C.; YAMATAKA, H; AIDA, M.; DUPUIS, M. Dynamics-driven reaction pathway in an intramolecular rearrangement. *Science*, Março 2003, vol. 299, 5612, p. 1555-1557.
- (94) PERES, R; LINNERT, H.V. Internal energy dependence of the unimolecular dissociation channels of dimethyl ether. *Quimica Nova*, Janeiro-Fevereiro 2004, vol. 27, 1, p. 42-45.

- (95) MACKIE, J.C.; DOOLAN, K.R. high-temperature kinetics of thermal-decomposition of acetic acid and its products. *International Journal of Chemical Kinetics*, Maio 1984, vol. 16, 5, p. 525-541.
- (96) ZHURKO G. A. *Chemcraft v.1.6 built 294*, 2010.
- (97) GONZALEZ-LAFONT, A.; LLUCH, J.M.; VARELA-ALVAREZ, A.; SORDO, J.A. Canonical variational transition-state theory study of the $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}$ reaction. *Journal of Physical Chemistry B*, Janeiro 2008, vol. 112, 2, p. 328-335.
- (98) TYNDALL, G.S.; PIMENTEL, A.S.; ORLANDO, J.J. Temperature dependence of the alpha-ester rearrangement reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, Agosto 2004, vol. 108, 33, p. 6850-6856.
- (99) XIAO, J.F.; LI, Z.S.; DING, Y.H.; LIU, J.Y.; HUANG, X.R.; SUN, C.C. Theoretical study of the hydrogen abstraction by chlorine atoms for CH_2BrCl and CHBrCl_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, Dezembro 2002, vol. 4, 1, p. 46-50.
- (100) NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 [on-line]. 2010. [23-03-2011] . Disponível em <<http://cccbdb.nist.gov/>>.
- (101) NOTARIO, A.; MELLOUKI, A.; LE BRAS, G. Rate constants for the gas-phase reactions of chlorine atoms with a series of ketones. *International Journal of Chemical Kinetics*, Janeiro 2000, vol. 32, 1, p. 62-66.

Apêndice

Tabela A1: Energias, EPZ, simetria, S², e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(3df,p)^a

id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S ²	S ² após aniquilação	T1
1a	-267,99855230	0,090630	C _s	0	0	
2	-267,83985598	0,085567	C ₁	0	0	
3	-188,34059480	0,011645	D ^{*h}	0	0	
4	-79,67992810	0,075613	D _{3d}	0	0	
5	-267,82422659	0,085073	C ₁	0	0	
6	-154,79031600	0,080851	C _{2v}	0	0	
7	-113,16219310	0,004855	C ^{*v}	0	0	
8	-267,86967904	0,084642	C ₁	0	0	0,02085237
9	-114,34292120	0,026877	C _{2v}	0	0	
10	-153,59842500	0,055951	C _s	0	0	
11	-267,87302626	0,083013	C ₁	0	0	0,01661837
12	-115,56234640	0,051968	C _s	0	0	
13	-152,36907350	0,031520	C _{2v}	0	0	
14	-267,84432316	0,082341	C ₁	0	0	0,01703051
15a	-228,77155660	0,062196	C _s	0	0	
16	-39,08008870	0,017724	C _{2v}	2,0160	2,0001	
18	-228,08609010	0,051138	C ₁	0,7926	0,7507	0,02254103
19	-39,76365753	0,030265	D _{3h}	0,7616	0,7501	0,00882501
20	-228,07494880	0,046362	C ₁	0,7717	0,7503	0,03639382
22a	-228,07734713	0,049604	C _s	0,7645	0,7502	0,01980958
22b	-228,07765575	0,049944	C _s	0,7631	0,7501	0,01980958
23	-228,04923100	0,045713	C ₁	0,8685	0,7525	0,03030604
25	-152,94775981	0,043699	C ₁	0,7637	0,7501	
26	-114,88507098	0,037616	C ₁	0,7600	0,7501	
31	-76,33217374	0,021510	C _{2v}	0	0	0,00654984

a: valores como obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica para quem desejar verificar a reprodutibilidade;
b: obtido com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ; c: obtido com MP2/6-311++G(3df,p).

Tabela A2: Energias, EPZ, simetria, S^2 , e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ// MP2/6-311++G(3df,p)^a

id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S ²	S ² após aniquilação	T1
3	-188,32721749	0,011645	D* _h	0	0	0,018332
10	-153,58628685	0,055951	C _s	0	0	0,014414
13	-152,35834868	0,031520	C _{2v}	0	0	0,016780
15a	-228,75247270	0,062196	C _s	0	0	0,014589
15b	-228,74395879	0,062019	C _s	0	0	0,014409
18	-228,06750509	0,051138	C ₁	0,7926	0,7507	0,022265
19	-39,76097560	0,030265	D _{3h}	0,7616	0,7501	0,007879
20	-228,05667934	0,046362	C ₁	0,7717	0,7503	0,035755
25	-152,93588680	0,043699	C ₁	0,7637	0,7501	
27	-307,22079592	0,119200	C _s	0	0	0,013493
27b	-307,22076234	0,119390	C ₁	0	0	0,013601
28	-307,13435778	0,112375	C ₁	0	0	0,018945
29	-78,43876464	0,051310	D _{2h}	0	0	0,010683
30	-228,62509936	0,053893	C ₁	0	0	0,017790
31	-76,33221618	0,021679	C _{2v}	0	0	0,006565
32	-228,73208722	0,060401	C ₁	0	0	0,013904
33	-228,63170633	0,053999	C ₁	0	0	0,017895
34	-40,43809919	0,045425	T _d	0	0	0,007212
35	-307,09695071	0,113068	C ₁	0	0	0,019545
36	-307,09860433	0,112054	C ₁	0	0	0,014989
37	-154,79527266	0,080860	C _s	0	0	0,008791
39	-267,30435124	0,078614	C _s	0,7630	0,7501	0,018180
39b	-267,30374027	0,078328	C _s	0,7643	0,7501	0,017631
40	-267,27526760	0,074538	C ₁	0,8699	0,7526	0,027697
41	-79,00247896	0,060298	C _s	0,7633	0,7501	0,010240
44	-267,30739438	0,075850	C ₁	0,7618	0,7501	0,017245
46	-154,11900015	0,066349	C ₁	0,7601	0,7501	0,016114
85	-307,21912461	0,119094	C ₁	0	0	0,013653

a: valores como obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica para quem desejar verificar a reprodutibilidade;

b: obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ; c: obtido com MP2/6-311++G(3df,p)

Tabela A3: Energias, EPZ, simetria, S^2 , e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ// MP2/6-311++G(d,p) (continua)^a

id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S^2	S^2 após aniquilação	T1
1a	-267,97659190	0,090735	C ₁	0	0	0,01428940
3	-188,32721749	0,011570	D* _h	0	0	0,01833159
27a	-307,22081395	0,119414	C _s	0	0	0,01360528
27b	-307,22076077	0,119727	C ₁	0	0	0,01372303
44	-267,30734006	0,076147	C ₁	0,7607	0,7501	0,01734872
47	-75,63771743	0,008742	C* _v	0,7558	0,7500	0,00700519
48a	-343,62609153	0,102170	C ₁	0,7555	0,7500	0,01353529
48b	-343,62263679	0,101945	C ₁	0,7556	0,7500	0,01335864
49a	-343,60646126	0,097415	C ₁	0,7820	0,7505	0,01919421
49b	-343,60709645	0,097686	C ₁	0,7813	0,7504	0,01869140
50a	-343,65013324	0,101998	C ₁	0,7934	0,7508	0,01559006
50b	-343,65360013	0,102157	C ₁	0,7827	0,7506	0,01521956
50c	-343,65262383	0,101876	C ₁	0,7821	0,7506	0,01530396
51a	-267,30946629	0,077573	C ₁	0,7905	0,7508	0,01705355
52a	-343,62541971	0,102081	C ₁	0,7555	0,7500	0,01355869
52b	-343,62263437	0,101948	C ₁	0,7555	0,7500	0,01335887
53a	-343,61107816	0,097641	C ₁	0,7789	0,7503	0,02001854
53b	-343,60589968	0,096930	C ₁	0,7772	0,7503	0,02017291
54b	-343,64695878	0,100214	C ₁	0,7606	0,7501	0,01572217
54c	-343,64909995	0,100535	C ₁	0,7607	0,7501	0,01584534
54e	-343,64810125	0,099953	C ₁	0,7604	0,7501	0,01612830
55a	-382,86761765	0,130508	C ₁	0,7555	0,7500	0,01295727
55c	-382,87001796	0,131004	C ₁	0,7555	0,7500	0,01326020
56a	-382,85204104	0,125955	C ₁	0,7795	0,7504	0,01766917
56b	-382,84928597	0,125220	C ₁	0,7789	0,7504	0,01772135
56c	-382,84875831	0,125117	C ₁	0,7799	0,7504	0,01751182
56d	-382,85448383	0,126314	C ₁	0,7811	0,7504	0,01787738
56e	-382,85015423	0,125716	C ₁	0,7793	0,7504	0,01785423
56f	-382,84943135	0,125457	C ₁	0,7790	0,7504	0,01771297
57b	-382,88738112	0,128581	C ₁	0,7623	0,7501	0,01361698
57c	-382,89100135	0,129211	C ₁	0,7626	0,7501	0,01388919
57g	-382,88710195	0,128600	C ₁	0,7622	0,7501	0,01351684
57k	-382,88954532	0,128566	C ₁	0,7624	0,7501	0,01363417
58a	-306,54619843	0,104131	C ₁	0,7624	0,7501	0,01444200
59	-382,87002816	0,130680	C ₁	0,7555	0,7500	0,01308620
60	-382,85826539	0,126033	C ₁	0,7773	0,7503	0,01920816
61a	-382,89703504	0,129327	C ₁	0,7610	0,7501	0,01518600
61c	-382,89530343	0,128942	C ₁	0,7607	0,7501	0,01544328

Tabela A3: Energias, EPZ, simetria, S^2 , e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ// MP2/6-311++G(d,p) (conclusão)^a

id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S^2	S^2 após aniquilação	T1
62	-306,55407536	0,105006	C ₁	0,7610	0,7501	0,01629510
63b	-382,87045770	0,130833	C ₁	0,7555	0,7500	0,01305099
64a	-382,85155334	0,126344	C ₁	0,7813	0,7504	0,01773620
64b	-382,85092998	0,126090	C ₁	0,7820	0,7505	0,01819732
65a	-382,89504186	0,130600	C ₁	0,7934	0,7508	0,01493064
65c	-382,89796640	0,130764	C ₁	0,7827	0,7506	0,01458014
66a	-306,55374512	0,106203	C ₁	0,7906	0,7508	0,01603438
67	-459,67180842	0,000000	O _h	0,7552	0,7500	0,00655176
68c	-727,65273357	0,091098	C ₁	0,7565	0,7500	0,01427766
69	-727,63509260	0,084265	C ₁	0,7998	0,7516	0,01626066
70a	-727,65794029	0,086241	C ₁	0,7813	0,7505	0,01512298
70c	-727,65401010	0,085047	C ₁	0,7948	0,7509	0,01556944
71	-460,33720577	0,007033	C* _v	0,0000	0,0000	0,00565748
72a	-727,65308442	0,091223	C ₁	0,7564	0,7500	0,01414655
73	-727,64064863	0,084134	C ₁	0,7853	0,7504	0,01665363
74d	-727,64930973	0,084911	C ₁	0,7603	0,7501	0,01599421
75b	-766,89744403	0,120028	C ₁	0,7566	0,7500	0,01437403
76	-766,87966300	0,112930	C ₁	0,7995	0,7516	0,01555930
77a	-766,90241635	0,114837	C ₁	0,7812	0,7505	0,01449842
77c	-766,89884927	0,114955	C ₁	0,7948	0,7509	0,01491214
78a	-766,89756254	0,119835	C ₁	0,7564	0,7500	0,01367646
78d	-766,89733356	0,113845	C ₁	0,7606	0,7501	0,01532580
79	-766,88997231	0,114014	C ₁	0,7820	0,7503	0,01605570
80d	-766,89733350	0,113845	C ₁	0,7606	0,7501	0,01532581
81a	-766,89744403	0,120028	C ₁	0,7566	0,7500	0,01437403
81c	-766,89367712	0,119638	C ₁	0,7553	0,7500	0,01279540
82a	-766,88107447	0,112136	C ₁	0,7834	0,7505	0,01459851
82b	-766,87944402	0,111868	C _s	0,7833	0,7505	0,01464296
83c	-766,89122373	0,113155	C ₁	0,7626	0,7501	0,01349443
83e	-766,88579950	0,113023	C ₁	0,7617	0,7501	0,01353736

a: valores como obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica para quem desejar verificar a reprodutibilidade; b: obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ; c: obtido com MP2/6-311++G(d,p)

Tabela A4: Energias, EPZ, simetria, S^2 , e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p)^a

id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S ²	S ² após aniquilação	T1
1a	-267,99837801	0,089205	C _s	0	0	0,01434191
2	-267,83861108	0,082946	C ₁	0	0	0,03251634
3	-188,34034814	0,011723	D ^{*h} _{3h}	0	0	0,01776463
4	-79,67993822	0,074248	D _{3d}	0	0	0,00789292
5	-267,82481749	0,083162	C ₁	0	0	0,02794117
6	-154,79020482	0,079270	C _{2v}	0	0	0,01015980
7	-113,16190393	0,005051	C ^{*v} _v	0	0	0,01803288
8	-267,86930581	0,083017	C ₁	0	0	0,02090529
9	-114,34266270	0,026508	C _{2v}	0	0	0,01538608
10	-153,59825764	0,055171	C _s	0	0	0,01431570
11	-267,87211286	0,081473	C ₁	0	0	0,01690671
12	-115,56233806	0,051039	C _s	0	0	0,00993555
13	-152,36879608	0,031485	C _{2v}	0	0	0,01634796
14	-267,84507026	0,080712	C ₁	0	0	0,01682177
15a	-228,77147696	0,061489	C _s	0	0	0,01479987
16	-39,08007447	0,017179	C _{2v}	2,0054	2,0000	0,01204646
18	-228,08616427	0,047455	C _s	0,7571	0,7500	0,02273052
19	-39,76366065	0,029669	D _{3h}	0,7536	0,7500	0,00886399
20	-228,07892908	0,045867	C _s	0,7543	0,7500	0,02269258
22a	-228,07714929	0,048750	C _s	0,7533	0,7500	0,01967914
22b	-228,07733090	0,048928	C _s	0,7534	0,7500	0,02013054
23	-228,05019101	0,044972	C ₁	0,7535	0,7501	0,03158107
25	-152,94760099	0,042963	C ₁	0,7529	0,7500	0,01948623
26	-114,88489614	0,035967	C ₁	0,7539	0,7500	0,01871214

a: valores como obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica para quem desejar verificar a reprodutibilidade;
b: obtido com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ; c: obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p)

Tabela A5: Energias, EPZ, simetria, S^2 , e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) (continua)^a

id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S ²	S ² após	
					aniquilação	T1
1a	-267,97638813	0,089205	C _s	0		0,01407344
3	-188,32700962	0,011723	D ^{*h}	0		0,01793317
10	-153,58616889	0,055171	C _s	0		0,01417190
13	-152,35809478	0,031485	C _{2v}	0		0,01653207
15a	-228,75238615	0,061489	C _s	0		0,01447399
15b	-228,74384684	0,061265	C _s	0		0,01431224
18	-228,06763256	0,047455	C _s	0,7571	0,7500	0,02245086
19	-39,76097415	0,029669	D _{3h}	0,7536	0,7500	0,00791388
20	-228,06097741	0,045867	C _s	0,7543	0,7500	0,02208370
25	-152,93572250	0,042963	C ₁	0,7529	0,7500	0,01888763
27	-307,22059222	0,117363	C _s	0		0,01342558
27b	-307,22045070	0,117541	C ₁	0		0,01353377
28	-307,13385930	0,110399	C ₁	0		0,02016692
29	-78,43862306	0,050849	D _{2h}	0		0,01057132
30	-228,62429035	0,053252	C ₁	0		0,01801074
31	-76,33212602	0,021324	C _{2v}	0		0,00655621
32	-228,73192445	0,059676	C ₁	0		0,01378328
33	-228,63160823	0,053207	C ₁	0		0,01769329
34	-40,43809603	0,044507	T _d	0		0,00721930
35	-307,09658896	0,111075	C ₁	0		0,01975496
36	-307,09796993	0,110246	C ₁	0		0,01495844
37	-154,79521865	0,079516	C _s	0		0,00879293
39	-267,30392361	0,077183	C _s	0,7534	0,7500	0,01814223
39b	-267,30346335	0,077056	C _s	0,7533	0,7500	0,01750894
40	-267,27612661	0,073433	C _s	0,7636	0,7501	0,02881346
41	-79,00243891	0,058985	C _s	0,7540	0,7500	0,01027867
44	-267,30701021	0,074150	C ₁	0,7540	0,7500	0,01725554
46	-154,11877142	0,063795	C ₁	0,7541	0,7500	0,01645631
47	-75,63770915	0,008458	C ^{*v}	0,7526	0,7500	0,00708630
48a	-343,62595270	0,100528	C ₁	0,7526	0,7500	0,01337656
48b	-343,62244298	0,100174	C ₁	0,7525	0,7500	0,01318212
49a	-343,60600902	0,095765	C ₁	0,7574	0,7500	0,01890720
49b	-343,60599459	0,095955	C ₁	0,7569	0,7500	0,01870447
50a	-343,65026135	0,099842	C ₁	0,7572	0,7500	0,01642135
50b	-343,65320267	0,100175	C ₁	0,7562	0,7500	0,01548525
50c	-343,65230881	0,100012	C ₁	0,7563	0,7500	0,01556872
51a	-267,30946971	0,075908	C ₁	0,7570	0,7500	0,01786169

Tabela A5: Energias, EPZ, simetria, S^2 , e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) (continuação)^a

Id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S^2	S^2 após aniquilação	T1
52a	-343,62486778	0,100436	C _s	0,7526	0,7500	0,01339501
52b	-343,62244297	0,100147	C ₁	0,7525	0,7500	0,01318211
53a	-343,61082267	0,096424	C ₁	0,7565	0,7500	0,01971196
53b	-343,60708637	0,097262	C ₁	0,7557	0,7500	0,01774282
54a	-343,64942333	0,098147	C ₁	0,7540	0,7500	0,01582788
54d	-343,64616043	0,097905	C ₁	0,7539	0,7500	0,01562997
54c	-343,64887104	0,098314	C ₁	0,7538	0,7500	0,01585967
55a	-382,86739725	0,128269	C ₁	0,7525	0,7500	0,01282523
55c	-382,86959986	0,128630	C ₁	0,7525	0,7500	0,01308626
56a	-382,85133868	0,123809	C ₁	0,7567	0,7500	0,01761631
56b	-382,84911442	0,123662	C ₁	0,7567	0,7500	0,01758544
56c	-382,84849509	0,123176	C ₁	0,7569	0,7500	0,01749774
57b	-382,88707228	0,126087	C ₁	0,7539	0,7500	0,01348553
57g	-382,88673069	0,126030	C ₁	0,7539	0,7500	0,01341525
58a	-306,54595804	0,102079	C ₁	0,7539	0,7500	0,01425976
59	-382,86944180	0,128195	C ₁	0,7536	0,7500	0,01295668
60	-382,85867153	0,125453	C ₁	0,7561	0,7500	0,01811121
61a	-382,89624867	0,126508	C ₁	0,7541	0,7500	0,01519831
62	-306,55361050	0,102569	C ₁	0,7540	0,7500	0,01625924
63b	-382,87031161	0,128694	C ₁	0,7526	0,7500	0,01292068
64a	-382,85089412	0,123864	C ₁	0,7570	0,7500	0,01789002
64b	-382,85042190	0,123932	C ₁	0,7574	0,7500	0,01795718
65a	-382,89511957	0,128017	C ₁	0,7572	0,7500	0,01566986
65c	-382,89756362	0,128323	C ₁	0,7562	0,7500	0,01481510
66a	-306,55373669	0,104068	C _s	0,7570	0,7500	0,01674312
67	-459,67180842	0,000000	O _h	0,7531	0,7500	0,00655176
68b	-727,64626312	0,088763	C ₁	0,7537	0,7500	0,01433861
68c	-727,65231108	0,089864	C ₁	0,7536	0,7500	0,01549929
69	-727,63505587	0,082337	C ₁	0,7580	0,7500	0,01675625
70a	-727,65765831	0,085310	C _s	0,7560	0,7500	0,01533627
71	-460,33720455	0,006723	C* _v	0,7500	0,7500	0,00567809
72a	-727,65173107	0,089836	C ₁	0,7537	0,7500	0,01542657
72c	-727,64245809	0,086819	C ₁	0,7547	0,7500	0,01698645
73	-727,64078102	0,082395	C ₁	0,7552	0,7500	0,01659566
74d	-727,64851474	0,083664	C ₁	0,7535	0,7500	0,01585360
75a	-766,89832619	0,118312	C ₁	0,7539	0,7500	0,01608407
75b	-766,89677642	0,117954	C ₁	0,7537	0,7500	0,01509905
75c	-766,89028500	0,116865	C ₁	0,7538	0,7500	0,01393008
76	-766,87965432	0,110479	C ₁	0,7580	0,7500	0,01600845

Tabela A5: Energias, EPZ, simetria, S^2 , e Teste T1 obtidos com CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,p) (conclusão)^a

Id	E ^b CCSD(T)/Hartree	EPZ ^c /Hartree	simetria	S ²	S ² após aniquilação	T1
77d	-766,89252094	0,111552	C ₁	0,7570	0,7500	0,01560645
78a	-766,89616929	0,117965	C ₁	0,7537	0,7500	0,01490966
78b	-766,88940858	0,115945	C ₁	0,7540	0,7500	0,01374018
78d	-766,88946415	0,113153	C ₁	0,7551	0,7500	0,01624251
79	-766,89003152	0,110466	C ₁	0,7551	0,7500	0,01572501
80d	-766,89694528	0,111743	C ₁	0,7535	0,7500	0,01517252
81a	-766,88899603	0,115530	C ₁	0,7542	0,7500	0,01414385
81b	-766,88940860	0,115945	C ₁	0,7540	0,7500	0,01374017
82	-766,88159005	0,109965	C ₁	0,7555	0,7500	0,01431019
82b	-766,87954194	0,109989	C _s	0,7558	0,7500	0,01438955
83c	-766,89111500	0,111083	C ₁	0,7539	0,7500	0,01337900
83d	-766,88744339	0,111023	C ₁	0,7538	0,7500	0,01340016
85	-307,21898052	0,117320	C ₁	0,0000	0,0000	0,01358813

a: valores como obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica para quem desejar verificar a reprodutibilidade; b: obtido com CCSD(T)/cc-pVTZ; c: obtido com B3LYP/6-311++G(3df,p)

Tabela A6: Energias, EPZ, simetria e S^2 obtidos com MPWB95-41/6-31+G(d,p)^a

Id	E ^b /Hartree	EPZ ^b /Hartree	simetria	S ²	S ² após aniquilação
01a	-268,273440466	0,092086	C ₁	0	0
27a	-307,570864458	0,120982	C _s	0	0
31	-76,394632017	0,022035	C _{2v}	0	0
44	-267,606959335	0,076693	C ₁	0,7541	0,7500
47a	-75,703609536	0,008762	C* _v	0,7527	0,7500
48a	-343,988794932	0,103682	C _s	0,7527	0,7500
48b	-343,984630088	0,103422	C ₁	0,7527	0,7500
49a	-343,970201620	0,098397	C ₁	0,7609	0,7501
49b	-343,970745521	0,098674	C ₁	0,7603	0,7500
50a	-344,011375230	0,103067	C ₁	0,7598	0,7500
50b	-344,015410531	0,103490	C ₁	0,7579	0,7500
50c	-344,014664907	0,103751	C ₁	0,7579	0,7500
51a	-267,609247066	0,078358	C _s	0,7592	0,7500
52a	-343,988083046	0,103763	C _s	0,7527	0,7500
52b	-343,984630237	0,103429	C ₁	0,7527	0,7500
53a	-343,975608801	0,098840	C ₁	0,7598	0,7500
53b	-343,970647094	0,098410	C ₁	0,7595	0,7500
54a	-344,011902667	0,101512	C ₁	0,7540	0,7500
54b	-344,007619106	0,101688	C ₁	0,7579	0,7500
54c	-344,015410531	0,103490	C ₁	0,7579	0,7500

a: valores como obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica para quem desejar verificar a reprodutibilidade; b: obtido com MPWB95-41/6-31+G(d,p)

Tabela A7: Energias, EPZ, simetria e S^2 obtidos com MPWB95-44/6-31+G(d,p)^a

id	E^b /Hartree	EPZ ^b /Hartree	simetria	S^2	S^2 após aniquilação
27a	-307,567913383	0,121431	C _s	0	0
27b	-307,567634832	0,121603	C ₁	0	0
31	-76,393377682	0,022127	C _{2v}	0	0
47a	-75,702714715	0,008804	C* _v	0,7528	0,7500
55a	-383,278567730	0,132750	C ₁	0,7527	0,7500
55c	-383,281447662	0,133296	C ₁	0,7527	0,7500
56a	-383,264248962	0,127621	C ₁	0,7607	0,7500
56b	-383,261756791	0,126944	C ₁	0,7608	0,7500
56c	-383,260939340	0,126809	C ₁	0,7610	0,7500
56d	-383,266546168	0,128007	C ₁	0,7612	0,7500
56e	-383,262178472	0,127460	C ₁	0,7609	0,7500
56f	-383,261930012	0,127217	C ₁	0,7608	0,7500
56g	-383,264078998	0,127965	C ₁	0,7607	0,7500
56h	-383,262178473	0,127460	C ₁	0,7609	0,7500
57b	-383,295722350	0,130626	C ₁	0,7540	0,7500
57g	-383,295992160	0,130597	C ₁	0,7540	0,7500
58a	-306,895289155	0,105568	C ₁	0,7541	0,7500
58b	-306,895053228	0,106471	C ₁	0,7541	0,7500
59	-383,282092283	0,133992	C _s	0,7528	0,7500
60	-383,271194170	0,128155	C ₁	0,7604	0,7500
61a	-383,309385889	0,131312	C ₁	0,7542	0,7500
61c	-383,305724781	0,131242	C ₁	0,7540	0,7500
62	-306,905329631	0,106342	C ₁	0,7542	0,7500
63a	-383,278567506	0,132751	C ₁	0,7527	0,7500
63b	-383,282688257	0,133134	C _s	0,7527	0,7500
64a	-383,263421933	0,128046	C ₁	0,7611	0,7500
64b	-383,262777964	0,127765	C ₁	0,7618	0,7501
64c	-383,263121254	0,128236	C ₁	0,7611	0,7500
64d	-383,263125328	0,128317	C ₁	0,7611	0,7500
64e	-383,262545470	0,127992	C ₁	0,7618	0,7501
64f	-383,262546568	0,128030	C ₁	0,7618	0,7501
65a	-383,304706620	0,132473	C ₁	0,7604	0,7501
65b	-383,308101449	0,132905	C ₁	0,7582	0,7500
65c	-383,308691611	0,132872	C ₁	0,7584	0,7500
66a	-306,903576178	0,107613	C _s	0,7598	0,7501
66b	-306,903243898	0,107778	C ₁	0,7595	0,7500

a: valores como obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica para quem desejar verificar a reprodutibilidade; b: obtido com MPWB95-41/6-31+G(d,p)

Lista de Anexos

A1- Símula Curricular

A1- Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: Noriberto Araújo Pradie

Local de nascimento: Tambaú – S.P., Brasil

Data de nascimento: 03/05/1977

Educação

Escolas Padre Anchieta, Jundiá S.P., 1992-1995.

Ensino Profissional de nível técnico em química.

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo S.P., 1996-2000.

Graduação em Bacharelado em Química com Atribuições Industriais.

Graduação em Bacharelado em Química com Atribuições Biotecnológicas.

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo S.P., 1996-2001.

Graduação em Licenciatura em Química.

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo S.P., 2004-2006.

Mestrado em Química (Físico-Química).

Título: Caracterização de Haloetenos: Isômeros de C₂F₂Cl₂, Ano de obtenção: 2006

Orientador: Herralld Victor Linnert

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Formação Complementar

Curso de curta duração em Química Nova na Escola,

Faculdade de educação da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo S.P., 2000

Comunicações em congressos, simpósios e encontros

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Programa para cálculos de constante de velocidade utilizando teoria RRKM (pôster). *7º Simpósio de Iniciação Científica*, São Paulo, 1999.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Estrutura, energética e reatividade dos isômeros cis- e trans-C₂F₂Cl₂ (pôster). *XXVI Congresso dos Químicos Teóricos de Expressão Latina*, Caxambu, 2000.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Estrutura e barreiras de ativação dos isômeros de C₂F₂Cl₂ (pôster). *23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 2000.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Estrutura e reatividade dos isômeros de C₂F₂Cl₂ (pôster). *8º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, São Carlos, 2000.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Estudo teórico da estrutura, reatividade, potenciais de ionização e calores de formação dos isômeros de C₂F₂Cl₂ (pôster). *IX Encontro de Química da Região Sul*, Londrina, 2001.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Estrutura, reatividade, potenciais de ionização e calores de formação dos isômeros de C₂F₂Cl₂ (pôster). *9º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, São Paulo, 2001.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Determinação do potencial de ionização do isômero trans-C₂F₂Cl₂ utilizando cálculos ab-initio e teoria do funcional de densidade (DFT) (pôster). *24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 2001.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Calor de formação de compostos halogenados derivados do eteno por método *ab initio* (pôster). *XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu, 2001.

PRADIE, N.A.; IZUMI, C.M.S.; LAMAS, M.F.P; MASSON, N. C. utilização de modelos no estudo de propriedades dos materiais (pôster). *XI Encontro Nacional de Ensino de Química*, Recife, 2002.

PRADIE, N.A.; IZUMI, C.M.S.; MARTINEZ, G. R.; GIORDAN, M.; MASSON, N.C. Temas contemporâneos da química do ensino médio: reconstruindo idéias sobre plástico - análise das interações em sala de aula (apresentação oral). *XI Encontro Nacional de Ensino de Química*, Recife, 2002.

PRADIE, N.A.; IZUMI, C.M.S.; MARCONDES, M.E.R.; MASSON, N.C. Livros Didáticos de Química: Meios para Produzir ou atrapalhar Aprendizagem (pôster). *XI Encontro Nacional de Ensino de Química*, Recife, 2002.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Energética das vias de dissociação primárias do acetato de metila usando cálculos do funcional de densidade (DFT) e teoria RRKM (pôster). *31ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, 2008.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Mecanismo da decomposição multifotônica do acetato de etila através de cálculos ab initio e DFT e análise RRKM (pôster). *XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Poços de Caldas, 2009.

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Estudos das vias de reação dos acetatos de metila e etila com radicais OH usando cálculos de estrutura eletrônica (pôster). *33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, 2010.

Artigos publicados

PRADIE, N.A.; LINNERT, H.V. Vertical and Adiabatic Ionization Potentials of Fluorinated, Chlorinated, and Chlorofluorinated Ethylenes Using G2 and G3 Theories. *Journal of Physical Chemistry. A*, vol.111, p. 4836-4848, 2007.

DO NASCIMENTO, G.M.; DE OLIVEIRA, R.C.; PRADIE, N.A.; LINS, P.R.G.; WOLFEL, P.R.; MARTINEZ, G.R.; DI MASCIO, P.; DRESSELHAUS, M.S.; CORIO, P. Single-wall carbon nanotubes modified with organic dyes: Synthesis, characterization and potential cytotoxic effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry.*, vol. 211, p. 99-107, 2010.

Outras Publicações

PRADIE, N.A. Caracterização de Haloetenos: Isômeros de $C_2F_2Cl_2$. São Paulo: Instituto de Química; Universidade de São Paulo, 2006. 138p. Dissertação de Mestrado em Química (Físico Química).