

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES S_N2 EM FASE
GASOSA: $RCI + OH^- \rightarrow ROH + Cl^-$ (R=METIL, ETIL, N-
PROPIL, I-PROPIL, N-BUTIL, S-BUTIL E T-BUTIL)**

Ana Carolina Bello de Souza

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

**ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES DE S_N2 EM FASE
GASOSA: RCl + OH⁻ → ROH + Cl⁻ (R=METIL, ETIL, N-PROPIL, I-
PROPIL, N-BUTIL, S-BUTIL E T-BUTIL)**

ANA CAROLINA BELLO DE SOUZA

Sob a Orientação do Professor

Glauco Favilla Bauerfeldt

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química.

Seropédica, RJ

2012

541
S729e
T

Souza, Ana Carolina Bello de, 1987-
Estudo teórico das reações de S_N2 em fase gasosa:
 $RCl+OH^- \rightarrow ROH+Cl^-$ (R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-
Butil, s-Butil e t-Butil) / Ana Carolina Bello de Souza –
2012.

133 f. : il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em
Química.

Bibliografia: f. 63-70.

1. Físico-química – Teses. 2. Reações de substituição
– Teses. 3. Reações químicas – Teses. I. Bauerfeldt,
Glauco Favilla, 1974-. II. Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

Bibliotecário: _____ Data: ____/____/____

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

ANA CAROLINA BELLO DE SOUZA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Físico-Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 03/10/2012.

Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt(Orientador)

DEQUIM – ICE – UFRRJ

Prof. Dr. Carlos Maurício Rabello de Sant'Anna

DEQUIM – ICE – UFRRJ

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

FEN - UERJ

*Aos meus pais,
por toda dedicação, força e
confiança depositadas em mim*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus que me iluminou em muitos momentos de desespero e angústia, mostrando que a força e a coragem de seguir em frente surgem nos momentos de aflição. Senhor é meu pastor, e nada me faltará (Salmo 23).

Agradeço aos meus pais, Mateus Oliveira de Souza e Elda Tina Bello, pelo amor, zelo, paciência e apoio, pois sempre dedicaram suas vidas para que eu pudesse conquistar as minhas vitórias. Portanto, dedico todo o esforço para esse trabalho a eles. Amo vocês.

Ao meu namorado, Jonas Vieira da Silva Barbosa, pela paciência, amor, carinho e atenção incondicionais, por sempre me compreender e me acalmar nos momentos difíceis, dando-me forças para que eu nunca pudesse desistir dos meus objetivos mesmo com os inúmeros percalços existentes. Jonas, eu te amo e muito obrigada por tudo que tem feito por mim.

Agradeço ao meu orientador, Glauco Favilla Bauerfeldt, por ter dedicado todos esses anos de incentivo, motivação, paciência e nas ajudas que sempre foram fundamentais desde os conceitos mais simples até os problemas mais complexos. Obrigada por ter confiado em mim e acreditado na realização deste trabalho.

Aos meus amigos que também participaram direta ou indiretamente, nos momentos de alegria e também de sofrimento que me revigoravam para nunca desistir dos meus objetivos.

A todos, o meu sincero Muito Obrigada!

RESUMO

SOUZA, Ana Carolina Bello. **Estudo teórico das reações de S_N2 em fase gasosa: RCl + OH⁻ → ROH + Cl⁻ (R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, s-Butil e t-Butil)**. 2012. 118p. Dissertação (Mestrado em Química, Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Este trabalho trata do estudo teórico das reações de substituição nucleofílica de segunda ordem, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, em fase gasosa, visando estudar a superfície de energia potencial, obter as constantes de velocidade e ainda verificando o efeito do aumento da cadeia lateral (trocando o radical CH_3 na reação descrita acima por radicais etil, n-propil, i-propil, n-butil, s-butil e t-butil). Primeiramente, cálculos teóricos para otimizações de geometria e frequência foram realizados em nível MP2/6-31+G(d) para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ e, em seguida, cálculos *single-point* em nível CCSD(T)/6-31+G(d) foram realizados para corrigir os valores da energia eletrônica dos pontos estacionários obtidos no caminho de reação. Entretanto, os valores obtidos para as energias relativas em níveis MP2 e CCSD(T) foram muito próximos, não sendo estritamente necessário refinar, através de cálculos *single-point* em nível CCSD(T)/6-31+G(d), os valores de energia de todos os pontos obtidos na superfície de energia potencial. O caminho de reação menor energia foi descrito pela coordenada de reação intrínseca, calculada por otimizações de geometrias de uma sequência de configurações ao redor do ponto de sela em nível MP2/6-31+G(d). A diferença de entalpia a 298K calculada para a reação foi de -49,5 kcal/mol, em bom acordo com o dado da literatura, -50,5 kcal/mol. A constante de velocidade da reação obtida foi de $1,41 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, a 298,15K, em excelente acordo com o dado experimental: $1,3 - 1,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Além disso, as constantes de velocidade globais apresentam comportamento não-Arrhenius, diminuindo conforme a temperatura aumenta, em um perfil consistente com a observação experimental. Dessa forma, a aplicação da teoria de estado de transição se mostra satisfatória para essa reação. A partir do aumento da cadeia lateral, outros canais de reação foram observados, em provável competição à substituição nucleofílica de ordem 2: a eliminação de segunda ordem, E₂. O ataque do nucleófilo pela frente da cadeia também foi obtido e investigado. Para as reações dos cloretos de alquila com cadeia lateral de n carbonos ($1 < n \leq 4$), o nível B3LYP/6-31+G(d,p) foi adotado para cálculos de otimizações e frequências. Posteriormente, cálculos em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) foram realizados. Comparando os canais de reação de substituição nucleofílica *back* e de eliminação, o canal cineticamente favorecido foi o de eliminação, porém os produtos termodinamicamente mais estáveis são os de substituição nucleofílica. Como esperado, observa-se uma barreira de potencial muito alta para as reações substituição pela frente, sendo esses canais desfavorecidos em todos os casos. Em geral, a diferença de energia dos pontos de sela em relação aos reagentes isolados mostra pequena dependência com o aumento da cadeia lateral linear.

Palavras-chave: Substituição Nucleofílica. Eliminação. Teoria do Estado de Transição.

ABSTRACT

SOUZA, Ana Carolina Bello de Souza. **Theoretical Study of the Gas-Phase S_N2 Reactions: RCl + OH⁻ → ROH + Cl⁻ (R=Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *i*-Propyl, *n*-Butyl, *s*-Butyl e *t*-Butyl).** 2012. 118p. Dissertation (Master of Science in Chemistry, Physical Chemistry). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

In this work, the theoretical study of the gas-phase bimolecular nucleophilic substitution reaction, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, is introduced, aiming the description of the potential energy surface, the calculation of rate constants and the investigation of the effect of increasing the side chain (changing the CH₃ radical in the reaction cited above by the radicals ethyl, *n*-propyl, *i*-propyl, *n*-butyl, *s*-butyl e *t*-butyl). The theoretical calculations have been first performed at the MP2/6-31+G(d) level for the geometry optimizations and vibrational frequencies calculations. Single point calculations at the CCSD(T)/6-31+G(d) level have also been performed in order to improve the total energies for the stationary points. However, the relative energies of these stationary points at both MP2 and CCSD(T) level shown close results, so that the single point calculations at the CCSD(T) level have not been proved strictly necessary and have therefore not been performed for all the points along the potential energy surface. The minimum energy path has been described by the intrinsic reaction coordinate method, calculated at the MP2/6-31+G(d) by performing sequential geometry optimizations starting from the saddle point. The calculated enthalpy difference at 298K for the reaction has been determined as -49.5 kcal/mol, in good agreement with the literature value: -50.5 kcal/mol. The calculated rate constant has been obtained as $1.41 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, at 298,15K, in excellent agreement with the experimental data: $1.3 - 1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Moreover, the rate constants show non-Arrhenius behavior, decreasing as the temperature increases, which is consistent with the experimental expectation. In this way, the performance of the variational transition state theory for this reaction can be considered satisfactory. By increasing the side chain of the reactant, other reaction channels have been observed: the bimolecular elimination E₂ channel and the attack of the nucleophile from the same plane of the exit group (the front-S_N2). For these reactions of the alkyl chlorides on *n* carbon atoms ($1 < n \leq 4$), the B3LYP/6-31+G(d,p) level has been adopted for geometry optimizations and vibrational frequencies. Then, single point calculations at the CCSD(T)/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) level have been performed. A comparison of the reaction channels, back-S_N2 and E₂, shows that the E₂ channel is kinetically favored, whereas the S_N2 products are thermodynamically more stable. As expected, high values for the potential height have been observed for the front-S_N2, being these channels disfavored in all cases. In general, the energy of the saddle points in respect to the isolated reactants slightly depend upon the size of the side chain.

Keywords: Nucleophilic Substitution, Elimination, Transition State Theory

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Calor de reação (ΔE , em kcal/mol) para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$	6
Tabela 2. Energias relativas, em kcal/mol, das etapas no mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$	7
Tabela 3. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para o metanol, cloreto de metila e hidroxila, calculadas em nível MP2/6-31+G(d). Valores experimentais e desvios percentuais, $D(\%)$, entre os valores teóricos e experimentais	29
Tabela 4. Comparação das energias eletrônicas (em Hartree) e energias relativas (em kcal/mol, tomando os reagentes como referência) dos pontos estacionários para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ nos níveis de cálculos MP2/6-31+G(d) e CCSD(T)/6-31+G(d)	34
Tabela 5. Propriedades moleculares dos pontos estacionários ao longo da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculadas em nível MP2/6-31+G(d)	35
Tabela 6. Variação da entalpia (em kcal/mol), de entropia (cal/mol.K) e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) para os pontos estacionários ao longo da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, nas temperaturas (em Kelvin) de 298,15 K, 398,15 K e 598,15 K	36
Tabela 7. Constantes de velocidades para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, na faixa de temperatura de 198,15 – 598,15 K	42
Tabela 8. Comparação das energias relativas, em kcal/mol, das diferenças dos pontos estacionários para $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ nos níveis MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p)	45
Tabela 9. Energia relativa do ponto de sela em relação aos reagentes isolados nos níveis MP2, B3LYP e CCSD(T)	46
Tabela 10. Energias Relativas corrigidas pela energia do ponto zero, em kcal/mol, para os pontos estacionários (reagentes isolados, intermediário pré-barreira e ponto de sela) de todas as reações comparadas nos níveis B3LYP/6-31+G(d,p) e CCSD/6-31+G(d,p)	48

Tabela 11. Diferenças de energias, em kcal/mol, entre os intermediários pré-barreira obtidos pela IRC, nas reações de substituição *back* e eliminação, calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p) e o intermediário isolado otimizado calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p) 54

Tabela 12. Valores percentuais para a obtenção do caráter *loose*, para a reação mais simples, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, e seus respectivos análogos, para as vias de substituição nucleofílica *back* e *front*, calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p) 59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Superfícies de energia potencial para reações S_N2 , (a) reação identidade; (b) reação S_N2 exotérmica	2
Figura 2. Fluxograma da metodologia do projeto	25
Figura 3. Reação de S_N2 , $CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$	27
Figura 4. Geometrias otimizadas para metanol, cloreto de metila e hidroxila. Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (em graus) obtidos em nível MP2/6-31+G(d). Valores experimentais correspondentes também são apresentados	28
Figura 5. Geometrias otimizadas para os intermediários pré- e pós-barreira e para o ponto de sela. Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (em graus) obtidos em nível MP2/6-31+G(d)	31
Figura 6. Geometria otimizada para o intermediário pós-barreira quase linear. Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (em graus) obtidos em nível MP2/6-31+G(d)	32
Figura 7. Geometria otimizada para os reagentes ($CH_3Cl + OH^-$) e produtos ($CH_3OH + Cl^-$). Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (em graus) calculados em nível MP2/6-31+G(d)	33
Figura 8. Caminho da reação $CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$ em nível MP2/6-31+G(d)	34
Figura 9. Variações da entalpia nas temperaturas de 298,15K, 398,15K e 598,15K	37
Figura 10. Variações da entropia nas temperaturas de 298,15K, 398,15K e 598,15K	37
Figura 11. Variações da energia livre de Gibbs nas temperaturas de 298,15K, 398,15K e 598,15K	37
Figura 12. Representação gráfica de $\ln K_p$ e $\ln K_c \times 1/T$	38
Figura 13. Perfil de ΔG (kcal/mol) ao longo da dissociação do intermediário pré-barreira em diferentes temperaturas (em K)	40

Figura 14. Representação gráfica de $\ln k_1/\ln k_{-1} \times 1/T$	40
Figura 15. Representação gráfica de $\ln k_2 \times 1/T$	41
Figura 16. Geometrias otimizadas para as reações de substituição <i>back</i> e <i>front</i> para o grupamento etila para o nível B3LYP/6-31+G(d,p)	44
Figura 17. Representação ilustrativa dos pontos estacionários nas superfícies de energia potencial para S_N2_{back} , S_N2_{front} e E_2	45
Figura 18. Representação ilustrativa para as diferenças de energia dos pontos estacionários numa determinada seção da superfície de energia potencial (dos reagentes até o ponto de sela)	47
Figura 19. Geometrias otimizadas do ponto de sela do grupo radicalar sec-butila para as duas vias de eliminação calculadas em nível B3LYP/6-31+G(d,p)	50
Figura 20. Diferença de energia de estabilização (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)	51
Figura 21. Diferença da barreira de energia para S_N2_{back} (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)	51
Figura 22. Diferença da barreira de energia para E_2 (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)	51
Figura 23. Diferença da barreira de energia para S_N2_{front} (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)	51
Figura 24. Geometrias otimizadas dos pontos de sela das reações $R_1Cl + OH^- \rightarrow R_1OH + Cl^-$ sendo (R_1 =Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-Butil e t-Butil) para as vias de substituição <i>back</i> e <i>front</i> e eliminação, calculadas em nível B3LYP/6-31+G(d,p)	53
Figura 25. IRC para a reação de cloreto de etila + $OH^- \rightarrow$ produtos para a via S_N2_{back} e eliminação de ordem 2 (E_2)	56
Figura 26. IRC para a reação de cloreto de n-propila + $OH^- \rightarrow$ produtos para a via S_N2_{back} e eliminação de ordem 2 (E_2)	56
Figura 27. IRC para a reação de cloreto de isopropila + $OH^- \rightarrow$ produtos para a via S_N2_{back} e eliminação de ordem 2 (E_2)	56

- Figura 28.** IRC para a reação de cloreto de n-butila + OH⁻ → produtos para a via S_N2_{back} e eliminação de ordem 2 (E₂) 56
- Figura 29.** IRC para a reação de cloreto de sec-butila + OH⁻ → produtos para a via S_N2_{back} e para os dois caminhos de eliminação de ordem 2 (E₂) 56
- Figura 30.** IRC para a reação de cloreto de t-butila + OH⁻ → produtos para a via S_N2_{back} e eliminação de ordem 2 (E₂) 56
- Figura 31.** Representação estrutural indicando o aumento da cadeia para a obtenção do caráter *loose* 58

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

B3LYP	Termo 3 de Becke com troca de Lee, Yang, Parr;
CC	<i>Coupled Cluster</i> ;
CCD	<i>Coupled Cluster</i> com excitações duplas;
CCSD	<i>Coupled Cluster</i> com excitações simples e duplas;
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster</i> com excitações triplas;
CI	Configuração de Interação;
CID	Configuração de Interações Duplas;
DFT	Teoria do Funcional da Densidade;
E ₂	Eliminação de segunda ordem;
HF	Hartree-Fock;
IRC	Coordenada de Reação Intrínseca;
MP2	Moller Plesset de Segunda Ordem;
MP3	Moller Plesset de Terceira Ordem;
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel- <i>Marcus</i> ;
RMS	Raiz média quadrática;
S _N 1	Substituição Nucleofílica de primeira ordem;
S _N 2	Substituição Nucleofílica de segunda ordem;
SCF	Campo auto-consistente;
SEP	Superfície de Energia Potencial;
TST	Teoria do Estado de Transição.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	4
CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
CAPÍTULO IV – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	10
4.1 Método Hartree-Fock (HF)	10
4.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)	14
4.3 Teoria <i>Coupled-Cluster</i> (CC)	15
4.4 Teoria Funcional de Densidade (DFT)	16
4.5 Superfícies de Energia Potencial (SEP)	18
4.6 Teoria de Estado de Transição (TST)	19
4.7 Propriedades Termoquímicas a partir da Termodinâmica Estatística	21
CAPÍTULO V –METODOLOGIA	23
CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE I)	27
6.1 Propriedades Moleculares: Geometrias e Frequências	27
6.2 Caminhos de Reação	33
6.3 Cálculos Termoquímicos	34
6.4 Constantes de Velocidade	39
CAPÍTULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE II)	43
7.1 Obtenção dos pontos estacionários para cada reação	43
7.2 Aspectos geométricos de cada reação alifática	46
7.3 Coordenadas de reação intrínseca para as reações de substituição nucleofílica back (S_N2_{back}) e eliminação (E_2)	52
7.4 Análise do caráter <i>loose</i> para dos estados de transição nas reações de substituição	57
CAPÍTULO VIII– CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	60

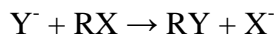
CAPÍTULO IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXOS	70
Anexo A. Demonstração da obtenção da constante de velocidade global da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, considerando as leis de velocidade.	72
Anexo B. Matrizes-z de todas as geometrias das moléculas, pontos de sela, intermediários pré- e pós-barreira para as reações de substituição nucleofílica de segunda ordem ($\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{front}}$) e eliminação de segunda ordem (E_2), calculados em nível MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p) presentes no trabalho	78
Anexo C. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todas as moléculas e ânion hidróxido presentes nesse trabalho, em níveis MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p)	110
Anexo D. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todos os pontos de sela para as reações de substituição nucleofílica back e front ($\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{front}}$) e as reações de eliminação (E_2), para a reação $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow$ produtos, sendo R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-butil e t-Butil, calculadas em nível MP2/6-31+G(d) ¹ e B3LYP/6-31+G(d,p) ² presentes nesse trabalho.	112
Anexo E. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todos os intermediários pré- e pós-barreira para a reação de $\text{S}_{\text{N}}2$ $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$, sendo R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-butil e t-Butil, calculadas em nível MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p) presentes nesse trabalho	114
Anexo F. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todos os intermediários pré- e pós-barreira para a reação de eliminação (E_2) $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow$ produtos, sendo R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-Butil e t-Butil, calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p) presentes nesse trabalho.	116

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Reações de substituições nucleofílicas no carbono alifático têm sido estudadas, experimentalmente, há mais de 100 anos [WALDEN, 1893], mas o imenso progresso foi feito na segunda metade do século XX, quando apareceram as primeiras propostas teóricas para os mecanismos destas reações. Duas grandes contribuições para a ciência dos mecanismos de substituição nucleofílica podem ser apontadas aos trabalhos de Ingold (1953), que trata da diferenciação entre mecanismos S_N1 e S_N2 , ou seja, substituições de primeira ou segunda ordem, e Olmstead e Brauman (1977) que atribuem uma superfície de energia potencial de duplo poço a partir da teoria do estado de transição estatística ao mecanismo geral de reações S_N2 em fase gasosa. Neste capítulo, serão apresentados os estudos mais relevantes ao longo dos anos para a reação de substituição nucleofílica.

Em sua forma aniônica, uma S_N2 pode ser esquematizada por:



Na Figura 1 são apresentadas curvas típicas para as reações S_N2 em fase gasosa. A curva na Figura 1(a) representa uma reação identidade $X^- + RX \rightarrow XR + X^-$ ($X = Y$) e a curva na Figura 1(b) representa uma S_N2 exotérmica $Y^- + RX \rightarrow YR + X^-$. Nas duas representações, a superfície de energia potencial é dada em função da coordenada de reação. Este modelo geral é suportado por cálculos *ab initio* [GLUKHOVTSEV *et al.*, 1995; GLUKHOVTSEV *et al.*, 1996; PARTHIBAN *et al.*, 2001]. Neste modelo, assume-se que a reação passa por intermediários pré- e pós-barreira, genericamente caracterizados por: $Y\cdots RX$ (intermediário 1, pré-barreira) e $YR\cdots X$ (intermediário 2, pós-barreira).

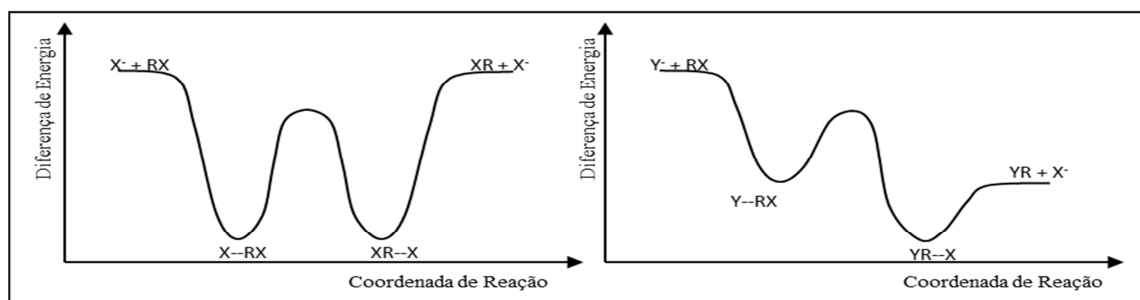
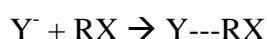
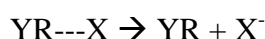


Figura 1: Superfícies de energia potencial para reações S_N2 , (a) reação identidade; (b) reação S_N2 exotérmica

A partir deste modelo para as reações de substituição nucleofílica, constantes de velocidade podem ser teoricamente calculadas [LAERDHAL & UGGERUD, 2002] usando métodos baseados na Teoria de Estado de Transição [STEINFELD *et al.*, 1998]. Após a colisão dos reagentes:



esses complexos íon-molécula estarão aprisionados nos poços de potencial, por tempo suficiente para que sua energia interna possa ser redistribuída e novas coordenadas de reação sejam atingidas para seguir a trajetória que conduz a formação dos produtos. Uma vez que o sistema se encontra na configuração do intermediário 1, uma nova coordenada deve ser ativada para dar conta do movimento $Y---RX \rightarrow [Y-R-X]^\ddagger \rightarrow YR---X$ que passa pelo estado de transição, $[Y-R-X]^\ddagger$, chegando ao intermediário 2. Este, por sua vez deve permitir uma nova redistribuição de energia interna para que se desenvolva o movimento na nova coordenada de reação:



Por outro lado, após colisão e estabilização no poço de potencial, o intermediário com alta energia pode redissociar:



Assumindo que o sistema esteja em equilíbrio térmico e que a energia interna seja redistribuída, teorias estatísticas como Teoria de Estado de Transição (Convencional ou Variacional) ou Teoria RRKM [STEINFELD *et al.*, 1998] podem ser adotadas para prever as constantes de velocidade dos distintos processos unimoleculares envolvidos nesse mecanismo. Então, é possível calcular os rendimentos relativos e tempos de vida de intermediários.

Do ponto de vista experimental e considerando o aspecto iônico de reagentes e produtos o acompanhamento cinético desse tipo de reação pode ser realizado através de

técnicas de espectrometria de massas. Técnicas experimentais cada vez mais sensíveis associadas a métodos clássicos de estudos de cinética química, como a avaliação do efeito isotópico (considerando espécies deuteradas) [GRONERT *et al.*, 1991; O'HAIR *et al.*, 1994] tornam possível a determinação de parâmetros cinéticos com boa precisão. Ainda que se possa indiretamente medir as constantes de velocidade e a evolução temporal do sistema, detalhes dinâmicos das reações são dificilmente atingidos, mesmo com os experimentos mais refinados.

Os problemas mais comuns enfrentados por métodos experimentais e relacionados ao tratamento cinético de reações S_N2 em fase gasosa são: (a) competição pela eliminação de segunda ordem [DEPUY *et al.*, 1990; DEWAR & YUAN, 1990; GRONERT *et al.*, 1991; GRONERT, 1993; CHUNG *et al.*, 1997; WLADKOWSKI & BRAUMAN, 1992; BICKELHAUPT *et al.*, 1993; BICKELHAUPT, 1993; FLORES & GRONERT, 1999; GRONERT & FONG, 1999; GRONERT, 2001; GRONERT *et al.*, 2001]; (b) abertura de diferentes canais envolvendo modificações estruturais complexas como, por exemplo, o rearranjo alílico na substituição bimolecular para a reação $X + CY=CYCY_2Cl$, em que $X = H, D$ e $Y = F, Cl$ [DAVICO, 1999]; (c) abertura de canais envolvendo transferências de prótons e elétrons [MORRIS *et al.*, 1996; STANEKE *et al.*, 1996; SASTRY & SHAIK, 1998; BAKKEN, 2001; BORISOV, 2001]; (d) possível competição por reações de associação (formação de um aduto pré-barreira estável).

Além das técnicas experimentais diferenciadas, estudos teóricos vêm contribuindo imensamente com o entendimento acerca de mecanismos e dinâmica de reação, permitindo conhecer detalhes do sistema como propriedades termodinâmicas e cinéticas; essa última através da determinação de constantes de velocidade.

Este trabalho visa complementar, com dados teóricos de alta qualidade, o conjunto de dados experimentais já disponíveis para cinética de reações S_N2 , em especial as reações:



e com isso atingir o melhor entendimento acerca da cinética e dinâmica desta classe de reações em fase gasosa. Essa informação poderá complementar os dados e parâmetros experimentais já disponíveis na literatura para reações específicas e ainda ampliar o conhecimento científico atual acerca dessa classe de reações.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

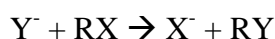
Este trabalho tem por objetivo o estudo da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, segundo o método de dinâmica direta, para identificar os principais aspectos da superfície de energia potencial, prever propriedades moleculares (incluindo geometria e frequências vibracionais) de intermediários íon-dipolo, investigar a participação destes intermediários no processo cinético e elucidar a cinética do processo global. Para essa reação, se tem como objetivo específico determinar as constantes de velocidade e avaliar sua dependência com a temperatura.

Para comparação de resultados e verificação do efeito da cadeia lateral sobre a superfície de energia potencial e, por consequência, sobre os aspectos cinéticos da reação, tem-se como o segundo objetivo desta dissertação realizar cálculos teóricos para as reações $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$, onde R representa radicais alquil de diferentes cadeias laterais (etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil e t-butil).

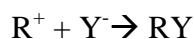
CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos realizados por Ingold (1953) foram importantes por destacarem as diferenças das reações de substituição nucleofílica em relação à cinética sendo, de primeira, S_N1, ou de segunda ordem, S_N2. O mecanismo de uma reação S_N2 pode ser, de forma geral, esquematizado por:



Já para a reação S_N1, mesmo em fase gasosa, pesquisas realizadas por Ingold [INGOLD, 1953] e Hughes [HUGHES, 1941] apontam para o mecanismo de reação em duas etapas:



conduzindo à reação global: $Y^- + RX \rightarrow X^- + RY$, semelhante àquela observada por um mecanismo S_N2. As etapas no mecanismo S_N1 são descritas por uma quebra heterolítica da ligação RX, formando o cátion R⁺, que vem, em seguida, atacado pelo nucleófilo Y⁻. Em relação ao mecanismo de S_N2, competições entre as reações S_N2 e E₂ são provenientes por apresentarem o mesmo produto iônico, esquematizando de forma geral o mecanismo para a reação E₂ como:



sendo R' um composto insaturado produzido pela abstração do hidrogênio antes ligado ao carbono vizinho do grupo de saída.

Associados a incontáveis trabalhos experimentais, estudos teóricos se mostram extremamente importantes para a compreensão dos aspectos microscópicos envolvidos nos mecanismos de reação por substituição, através da descrição da superfície de energia potencial (SEP) para essas reações em fase gasosa e condensada. Descrições de parâmetros geométricos, de energia e as superfícies de energia potencial para as reações de substituição podem ser encontradas na literatura. As constantes de velocidades para essa classe de reação são investigadas com base na teoria do estado de transição utilizando dados *ab initio* ou por trajetórias clássicas ou, mais recentemente, dinâmica quântica.

Ohta e Morokuma (1985) descreveram o caminho de reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})_n$, para $n = 0, 1, 2$ por cálculos *ab initio*, sugerindo a existência de dois mínimos locais correspondentes aos intermediários pré- e pós-barreira e o estado de transição com energia menor que a dos reagentes isolados. Os valores de calor de reação (considerando o sistema não solvatado) foram obtidos para a reação tratada naquele trabalho por cálculos SCF com bases diferentes, sendo apresentados na Tabela 1. As energias do complexo pré-barreira e do estado de transição em relação aos reagentes para a reação, calculadas com a base 6-31G*(+p), foram ainda reportadas como sendo -14,4 kcal/mol e -11,6 kcal/mol, respectivamente.

Tabela 1. Calor de reação (ΔE , em kcal/mol) para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

Método	ΔE
STO-3G	-151,5
3-21G	-121,4
6-31G*	-88,9
6-31G*(+p)	-69,0
Experimental	-47,5 ^a

^a: [HENCHAMN *et al.*, 1983]

A curva de potencial obtida por Ohta e Morokuma (1985) foi, mais tarde, revisada com uso de cálculos mais sofisticados, sendo alguns aspectos importantes como a localização de ponto de sela com energia abaixo dos reagentes confirmada [EVANSECK *et al.*, 1987; GONZALES *et al.*, 2001; RE & MOROKUMA, 2001].

No trabalho de Evanseck e colaboradores (1987), o perfil da superfície de energia potencial para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ foi tratado em níveis MP2/6-

31+G(d)//HF/6-31+G(d) e MP3/6-31+G(d)//HF/6-31+G(d). As energias relativas obtidas neste trabalho são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Energias relativas, em kcal/mol, das etapas no mecanismo S_N2 para a reação CH₃Cl + OH⁻ → CH₃OH + Cl⁻

Espécies	6-31+G(d)	MP2 ^a	MP3 ^a
Reagentes	0,0	0,0	0,0
Intermediário pré-barreira	-15,3	-14,9	-15,1
Estado de Transição	-12,4	-10,4	-10,1
Intermediário pós-barreira	-81,4	-67,6	-72,3
Produtos	-69,1	-51,8	-56,8

^a: usando geometrias otimizadas em nível HF/6-31+G(d).

Em todos os níveis de cálculo, a alta exotermicidade para a reação CH₃Cl + OH⁻ → CH₃OH + Cl⁻ é sugerida. Observa-se também uma pequena barreira central (distância C-O é de 2,27Å), que se localiza cerca de 3 kcal/mol acima do complexo pré-barreira (distância C-O de 2,65Å). Em níveis MP2 e MP3, os valores de energia do estado de transição relativa ao complexo pré-barreira 4,5 e 5,0 kcal/mol, respectivamente [EVANSECK *et al.*, 1987]. A energia dos produtos (tomando os reagentes como referência) calculada em nível HF foi de 69,1 kcal/mol e este valor foi reduzido para 56,8 kcal/mol em nível MP3. Incluindo correções térmicas, a 298K foi verificado o valor de ΔH²⁹⁸ de -54,2 kcal/mol, em acordo com o valor experimental, ΔH ≈ -50,0 kcal/mol [STULL *et al.*, 1969; OLMSTEAD & BRAUMAN, 1977; HENCHAMN *et al.*, 1983; BOHME & RAKSIT, 1984].

Apesar da sugestão teórica da formação complexo pós-barreira (no caso da reação CH₃Cl + OH⁻ → CH₃OH + Cl⁻, a espécie HOCH₃---Cl⁻) esse intermediário ainda não foi encontrado experimentalmente. Acredita-se que uma reação ocorra em um tempo muito curto, uma vez que o complexo é formado com alta energia interna (dada a exotermicidade do processo), muito maior que a barreira para sua decomposição. Esta barreira pode ser estimada como 15,5 kcal/mol a partir dos dados MP3/6-31+G(d)//HF/6-31+G(d) de Evanseck e colaboradores (1987) apresentados na Tabela 2. Dados experimentais para a energia de interação no complexo íon dipolo Cl⁻---HOCH₃ em fase gasosa variam na faixa de 14,1 - 16,8 kcal/mol [YAMDAGNI & KEBARLE, 1971; LARSON & McMAHON, 1984]. Esses dados suportam o valor estimado por Evanseck e

colaboradores (1987) e justificam também a não observação experimental do complexo pós-barreira por métodos convencionais.

Constantes de velocidade para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ foram obtidas experimentalmente, sendo $(13 - 16) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300K [OLMSTEAD & BRAUMAN, 1977]. O comportamento não-Arrhenius é sugerido para esse tipo de reação, ou seja, conforme a temperatura aumenta, a constante de velocidade diminui [SEN SHARMA & KEBARLE, 1982; CALDWELL *et al.*, 1984; MAGNERA & KEBARLE, 1984; GRIMSRUD *et al.*, 1985; SHARMA *et al.*, 1985].

A questão central é quanto as reações $\text{S}_{\text{N}}2$, bem como outras reações orgânicas, sustentam as hipóteses estatísticas fundamentais da Teoria de Estado de Transição [CHO *et al.*, 1992; HASE & CHO, 1993; HASE, 1994; PESLHERBE *et al.*, 1995; PESLHERBE *et al.*, 1996; VANDE LINDE & HASE, 1989; VANDE LINDE & HASE, 1990; WANG *et al.*, 1994; WANG & HASE, 1996; WANG & HASE, 1997].

Reações $\text{S}_{\text{N}}2$ foram estudadas também com o método de dinâmica (trajetórias) clássicas e dinâmica *ab initio*.¹ E esses estudos realizados pela dinâmica *ab initio* apontaram curtos tempos de vida para os intermediários pré- e pós-barreira, dissociando-se diretamente ao estado de transição e aos produtos, respectivamente, antes de a energia interna ser devidamente distribuídas nesses complexos.

Outro ponto importante a ser considerado é a competição entre as reações de substituição nucleofílica de segunda ordem, $\text{S}_{\text{N}}2$, e reações de eliminação de segunda ordem, E_2 , em que se questiona que fatores estruturais e energéticos determinam a competição entre os canais e a relação destes fatores com as propriedades estruturais do estado de transição [GRONERT, 1991].

¹ Para uma coleção de referências acerca do tratamento de reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ por trajetórias clássicas, sugere-se: GONZALEZ-LAFONT *et al.*, 1991; ZHAO *et al.*, 1992; VANDER HEL *et al.*, 1994; CLARY & PALMA, 1997; CRAIG & BRAUMAN, 1997; SEELY *et al.*, 1997; WANG & HASE, 1997; HERNANDEZ *et al.*, 1999; LI & HASE 1999; SCHMATZ & CLARY, 1999; SUN *et al.*, 2001; BOGDANOV & McMAHON, 2005; KATO *et al.*, 2004; TACHIKAWA & IGARASHI, 2006;

Para uma coleção de referências acerca do tratamento de reações de $\text{S}_{\text{N}}2$ (em especial, a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$) por dinâmica *ab initio*, sugere-se: IGARASHI & TACHIKAWA, 1998; TACHIKAWA & IGARASHI, 1999; TACHIKAWA, 2000; TACHIKAWA, 2001; TACHIKAWA *et al.*, 2002.

Apesar dos inúmeros trabalhos experimentais e teóricos² que consideram isolada ou comparativamente as vias de S_N2 e E₂, a distinção entre esses caminhos de reação do ponto de vista microscópico, quantitativo e consistente com as evidências experimentais, possivelmente ainda é um campo aberto. A justificativa para a falta de um modelo quantitativo consistente (apesar do imenso avanço tecnológico recente nas áreas teórica e experimental) se dá pela ausência de um modelo teórico-experimental, tratando comparativamente as reações S_N2 e E₂, em fase condensada e com o sistema isolado. Estudos teóricos destacam que os detalhes importantes dos mecanismos estejam disfarçados no ambiente em fase condensada [GRONERT, 1991], em que reações incluindo espécies iônicas, em fase condensada, os íons na maioria das vezes são dominados pelos íons emparelhados e pelas interações do solvente, mascarando a reatividade intrínseca das reações. Já na ausência de solvente, estudos em fase gasosa revelam os detalhes mais claros dos mecanismos de reações para as espécies iônica e neutra [GRONERT, 2001].

² Podendo citar os trabalhos com foco nas reações de S_N2: SHAIK & PROSS, 1982; CARRION & DEWAR, 1984; CHANDRASEKHAR *et al.*, 1985; MITCHELL *et al.*, 1985; EVANSECK *et al.*, 1987; MERKEL *et al.*, 1988; SAND *et al.*, 1988; VETTER & ZULICKE, 1988; TUCKER & TRUHLAR, 1989; URBAN *et al.*, 1989; VANDE LINDE & HASE, 1989; SHI & BOYD, 1990; TUCKER & TRUHLAR, 1990;

poucos estudos teóricos com foco nas das reações E₂ : BACH *et al.*, 1979; PROSS & SHAIK, 1982; MINATO & YAMABE, 1985; MINATO & YAMABE, 1988; DEWAR & YUAN, 1990; DEWAR & YUAN, 1990;

e os que consideram comparativamente as vias de S_N2 e E₂: DEPUY *et al.*, 1990; GRONERT *et al.*, 1991; BACH *et al.*, 1979 ; CRAM *et al.*, 1956; BUNNETT, 1962; DEPUY *et al.*, 1962; BANTHORPE & HUGHES, 1963; BUNTON, 1963; CORDES & JENCKS, 1963; BARTSCH & BUNNETT, 1968; PEARSON *et al.*, 1968; INGOLD, 1969; PARKER, 1969; BELTRAME *et al.*, 1972; PARKER *et al.*, 1972; SICHER, 1972; WOLFE, 1972; SAUNDERS & COCKERILL, 1973; HARRIS, 1974; BARTSCH, 1975; SAUNDERS, 1976; BENTLEY & SCHLEYER, 1977; BACIOCCHI, 1979; BARTSCH & ZAVADA, 1980.

e os experimentais: LIEDER & BRAUMAN, 1975; FAIGLE *et al.*, 1976; NOEST & NIBBERING, 1980; BARTMESS *et al.*, 1981; DEPUY & BIERBAUM, 1981; KING *et al.*, 1981; DEPUY *et al.*, 1982; DE KONING & NIBBERING, 1987; LUM & GRABOWSKI, 1988; JONES & ELLISON, 1989.

CAPÍTULO IV

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta seção serão abordados os conceitos relacionados aos diferentes métodos teóricos adotados ao longo deste trabalho.

4.1) Método Hartree-Fock (HF)

Ao assumir que o sistema de N elétrons pode ser descrito como uma soma de N sistemas de um elétron que se movem num campo gerado pelos núcleos estacionários e num campo médio resultante da distribuição espacial de todos os outros elétrons, o problema reduz-se ao problema de N elétrons independentes. A função de onda de um sistema com N elétrons será então uma sobreposição (combinação linear) de todas as possíveis permutações de pares de elétrons. Um modo de se obter as funções de onda antisimétricas consiste em construir o chamado determinante de Slater, que é da forma:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} xa(x_1) & xb(x_1) & \cdots & \cdots & xn(x_1) \\ xb(x_2) & xb(x_2) & \cdots & \cdots & xn(x_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ xa(x_N) & xb(x_N) & \cdots & \cdots & xn(x_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

E que é hábito escrever a equação (3) abreviadamente na forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\chi_a(x_1)\chi_b(x_2) \dots \chi_n(x_N)| \equiv |\chi_a(x_1)\chi_b(x_2) \dots \chi_n(x_N)| \quad (2)$$

Dada uma função de onda para o problema molecular, ψ , bem comportada e escrita como um produto antissimetrizado de spin-orbitais na forma de um determinante de Slater, a equação de Schrödinger associada pode ser resolvida, de forma aproximada, pelo método Hartree-Fock (HF). Uma importante aproximação introduzida ao sistema é

a Aproximação de Born-Oppenheimer. Esta considera a separação dos movimentos nuclear e eletrônico. [MUELLER, 2002]. O hamiltoniano para o movimento eletrônico é observado na equação (3) [CRAMER, 2004].

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_a^{\text{elétrons}} \nabla_a^2 - \sum_A^{\text{núcleo}} \sum_a^{\text{elétrons}} \frac{Z_A}{r_{Aa}} + \sum_{A>B}^{\text{núcleo}} \sum_B^{\text{núcleo}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{a>b}^{\text{elétrons}} \sum_b^{\text{elétrons}} \frac{1}{r_{ab}} \quad (3)$$

A equação de Schrödinger é reescrita considerando os termos eletrônicos sendo somado ao termo da constante para a repulsão nuclear, sendo chamada de equação de Schrödinger eletrônica.

$$\hat{H}^{\text{eletrônico}} \psi^{\text{eletrônico}} = (E^{\text{eletrônico}} + E^{\text{nuclear}}) \psi^{\text{eletrônico}} \quad (4)$$

A natureza do método HF implica no uso de algoritmo iterativo, baseado na teoria variacional, que busca a minimização da energia até que o campo formado pelos elétrons se mostre (aproximadamente) constante, sendo também conhecido por método do campo auto-consistente (SCF – *self consistent field*). [JENSEN, 1999]

De acordo com o teorema variacional, equação (5):

$$W[\psi_{\text{arb}}] \equiv \frac{\langle \psi_{\text{arb}} | \hat{H} | \psi_{\text{arb}} \rangle}{\langle \psi_{\text{arb}} | \psi_{\text{arb}} \rangle} = \frac{\int \psi_{\text{arb}}^* \hat{H} \psi_{\text{arb}} d\tau}{\int \psi_{\text{arb}}^* \psi_{\text{arb}} d\tau} = E \geq E_{\text{Fundamental}} \quad (5)$$

o valor da energia do sistema descrito por qualquer função de onda aproximada ψ_{arb} excede sempre o valor do menor autovalor associado a este hamiltoniano.

Analisando o hamiltoniano, vê-se que contém operadores envolvendo um só elétron e operadores envolvendo dois elétrons,

$$\hat{H} = \sum_i^N h(i) + \sum_i^N \sum_{k>1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|} = \hat{H}^{\text{mono}} + \hat{V}_{\text{ee}} \quad (6)$$

onde,

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (7)$$

em que \hat{H}^{mono} é a soma de operadores monoelétrônicos $\hat{h}(i)$. \hat{V}_{ee} é o operador que representa as interações elétron-elétron (é uma soma de operadores de dois elétrons) que pode ser escrito para um sistema de N elétrons e M núcleos na forma.

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{b=1}^{\text{osoc}} (J_b - K_b) \quad (8)$$

onde:

osoc = spin-orbitais ocupados;

J_b = operador de Coulomb (integral coulombiana);

K_b = operador de permuta (integral de troca).

O hamiltoniano monoelétrônico, da teoria de Hartree-Fock, também chamado operador de Fock $\left(\hat{f}\right)$ descreve a energia cinética de um dado elétron 'i' no potencial gerado por todos os núcleos e todos os outros elétrons 'j', e pode ser descrito por:

$$\hat{f} = \hat{h}(i) + \sum_{b=1} (J_b - K_b) \quad (9)$$

Assim, as equações de HF são:

$$\hat{f} \psi_a = \epsilon_a \psi_a \quad (10)$$

sendo ψ_a o orbital molecular e ϵ_a o auto-valor associado à auto-função ψ_a .

Neste formalismo, segundo Rootham, ψ_a vem descrito como uma combinação linear de funções ditas funções de base ϕ_a na forma:

$$\phi_a = \sum_p c_p \phi_p \quad (11)$$

onde c_p é o coeficiente da função de base ϕ_p . Estas funções de base, na grande maioria dos casos, são funções matemáticas (ou grupos de funções) do tipo gaussianas, com

expoentes estabelecidos e coeficientes a serem determinados no tratamento variacional. Uma vez escolhida a base $\{\phi_p\}$, o problema do cálculo da energia do sistema reduz-se a uma simples mudança de base [ALCÁCER, 2007].

Logo, a partir da solução da equação (10), obtém-se a energia (autovalor) associada a um dado operador de Fock, sendo este relacionado a uma determinada geometria (coordenadas de posição para os átomos constituintes de cada molécula estudada).

A maior fonte de erro no resultado HF vem de se desprezar as interações instantâneas entre os elétrons. No método Hartree-Fock as interações entre os elétrons são apenas consideradas como valores médios, enquanto as interações reais são instantâneas. Como um resultado dessa simplificação, a energia obtida para o sistema é cerca de 99% da energia real esperada. Apesar de pequeno, em termos percentuais, essa energia ‘perdida’ na simplificação representa, muitas vezes, valores da ordem de grandeza de energias de ligação química, sendo, portanto considerados altos demais [CRAMER, 2004]. O termo de energia que se recupera levando em consideração as interações explícitas entre todos os elétrons em relação à energia hartree-fock é chamada energia de correlação.

Métodos teóricos que assumem a função de onda hartree-fock como referência e, a partir dela, modificações são realizadas afim de recuperar a energia de correlação são comumente conhecidos como métodos pós-Hartree-Fock (pós-HF). Vários métodos pós-HF são usados de forma bastante satisfatória para grande número de aplicações. Um deles considera o tratamento variacional da energia, obtendo o termo de energia de correlação após introduzir na função de onda de referência determinantes correspondentes as excitações simples e duplas (ou excitações superiores, quando necessário), formando uma combinação linear de determinantes com coeficientes a se otimizar; este é o método das iterações de configuração (CI). [ALCÁCER, 2007] Num outro tratamento, segundo a Teoria de Perturbações, correções de segunda ordem, a energia e a função de onda são calculadas para a função de onda de ordem zero, a função Hartree-Fock. O método MP2 foi construído e implementado com base na Teoria de Perturbações [MØLLER & PLESSET, 1934]. Por fim, destaca-se o método *Coupled Cluster*, como um dos mais aceitos atualmente para a determinação (com boa exatidão) de propriedades energéticas de um sistema.

4.2) Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)

Para que se possa aplicar a teoria de perturbação para o cálculo de correlação de energia, o operador hamiltoniano não-perturbado deve ser selecionado. A escolha mais comum é partir para algo mais importante do que os operadores Fock, levando-se para a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP). A importância dos operadores Fock está demonstrada na equação (13) em que contabiliza a repulsão elétron-elétron e a perturbação.

O operador associado com essa diferença mostrada na equação (13) é, frequentemente, referenciado como um potencial de flutuação. Esta escolha não é de fato consistente com a hipótese básica de que a perturbação deveria ser menor comparado a H_0 . Entretanto, cumpre-se a outra exigência que as soluções para a equação de Schrödinger devem ser conhecidas. Além disso, essa é a única escolha na qual traz consistência em tamanho, o que é uma característica desejável.

$$H_0 = \sum_{i=1}^N F_i = \sum_{i=1}^N \left(h_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N h_i + 2\langle V_{ee} \rangle \quad (12)$$

$$H' = H - H_0 = V_{ee} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle \quad (13)$$

A função de onda de primeira ordem é uma combinação linear de todas as configurações duplamente excitados, ϕ_{ij}^{ab} , que estão computadas na equação (14):

$$\psi^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab} T_{ab}^{ij} \phi_{ij}^{ab} \quad (14)$$

Onde T_{ab}^{ij} são as amplitudes. A função de primeira ordem é expandida e as amplitudes são obtidas resolvendo as equações perturbativas de primeira ordem:

$$\langle \bar{\phi}_{ij}^{ab} | \hat{H}^{(o)} - \hat{E}^{(o)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \hat{\phi}_{ij}^{ab} | \hat{H} | \psi^{(o)} \rangle = 0 \quad (15)$$

A fórmula final para a correção de segunda ordem de Møller-Plesset é:

$$E(\text{MP2}) = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (16)$$

4.3) Teoria *Coupled-Cluster* (CC)

Um dos métodos teóricos mais refinados matematicamente para estimar a energia de correlação eletrônica é baseado na Teoria *Coupled-Cluster* (CC) [CISEK, 1966]. Cálculos *Coupled-Cluster* são similares aos cálculos de configuração de interação em que a função de onda é uma combinação linear de muitos determinantes. [YOUNG, 2001] A idéia central do método CC é construir a função de onda de forma a representar um conjunto completo de configurações, na forma:

$$\psi = e^T \psi_{HF} \quad (17)$$

Essa forma substitui a expansão *full*-CI quando o operador cluster T for definido por:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad (18)$$

onde n é o número total de elétrons. Os vários operadores T_i geram todos os determinantes possíveis, resultantes das i excitações eletrônicas construídas a partir de uma configuração de referência. Exemplificando, a equação (19) apresenta a expansão do termo T_2 :

$$T_2 = \sum_{i < j}^{\text{occ.}} \sum_{a < b}^{\text{vir.}} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (19)$$

onde as amplitudes t são determinadas pelas condições de contorno e pelas restrições matemáticas que satisfazem a igualdade vinda da equação (17). [CRAMER, 2004]. A função de onda HF com T oferece vantagens pelo uso da exponencial por conta dos resultados associados ao truncamento de T, onde considerando o operador de excitação dupla, a aproximação se iguala a $T = T_2$. A equação (20) mostra a expansão de Taylor para a função exponencial de T:

$$\psi_{CCD} = e^T \psi_{HF} = \left(1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + \frac{T_2^3}{3!} + \dots \right) \psi_{HF} \quad (20)$$

onde, CCD se refere ao cálculo *Coupled-Cluster* referente ao operador com excitação dupla. Observe que os primeiros dois termos dos parênteses, $1 + T_2$, correspondem ao método CID. Os demais termos estão relacionados a excitações eletrônicas superiores. Cada aplicação de T_2 produz excitações duplas, portando o produto de dois termos (o quadrado de T_2) produz excitações quádruplas. Conseqüentemente, o operador T_2 elevado à terceira potência geram excitações sêxtuplas. É exatamente a falta de inclusão dessas excitações superiores que faz com que o cálculo CI não possua tamanho consistente [CRAMER, 2004].

A questão computacional é determinada pela amplitude dos clusters t para todos os operadores incluídos na aproximação. Na implementação padrão, essa tarefa segue o procedimento usual de se multiplicar pela esquerda a equação de Schrödinger pelas funções de onda expressadas como os determinantes dos orbitais HF. Essa metodologia fornece um conjunto de *coupled*, equações não-lineares nas amplitudes nas quais devem ser resolvidas, geralmente por alguma técnica iterativa. A energia *Coupled-Cluster* é computada como:

$$\langle \psi_{HF} | H | e^T \psi_{HF} \rangle = E_{CC} \quad (21)$$

Na prática, o custo computacional de excitações simples (exemplo, T_1), juntamente com as excitações duplas possuem maior relevância no aumento da precisão. Isso define o modelo CCSD. As excitações triplas, que junto com os termos T_1 e T_2 definem um cálculo CCSDT, que apresenta um custo computacional imenso e muitas vezes inacessível. Para diminuir o problema do custo computacional, as excitações triplas

podem ser introduzidas de forma perturbativa (CCSD(T)). O CCSD(T), associado a bases estendidas, é atualmente o nível de teoria mais aceitável para a previsão de propriedades energéticas do sistema [CRAMER, 2004].

4.4) Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A metodologia aplicada para a teoria do funcional de densidade (DFT) foi desenvolvida por Kohn e Sham que formularam um método similar ao Hartree-Fock, assumindo, porém, a energia como uma funcional da densidade eletrônica. [YOUNG, 2001]

Um funcional é uma função de uma função, neste caso, a densidade eletrônica. A vantagem de usar a densidade eletrônica é que as integrais para os potenciais Coulombianos são provenientes através da densidade eletrônica. Resultados de DFT geram resultados com uma precisão similar que utilizada nos cálculos MP2. [YOUNG, 2001]

Pela característica do modelo trazido pela teoria de funcional de densidade, os elétrons interagem uns com os outros e com um ‘potencial externo’, $v(r)$, definido pela densidade do estado-padrão, $n(r)$ [HOHENBERG & KOHN, 1964]. Para um dado $v(r)$ a energia será dada por um funcional de $n(r)$:

$$E_{v(r)}[n(r)] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (22)$$

onde,

$$F[n(r)] \equiv (\Psi[n(r), (T + U)\Psi[n(r)]]) \quad (23)$$

em que T é a energia cinética e U , energia potencial. $F[n(r)]$ é um funcional de $n(r)$, desde que a função de onda, Ψ , também seja [LEVY, 1979; LEVY, 1982; LIEB, 1982].

O princípio básico é de que:

$$E_{v(r)}[n(r)] \geq E_{v(r)}[n_0(r)] \equiv E \quad (24)$$

onde $n_0(r)$ e E são a densidade e a energia do estado-padrão, respectivamente. Porém a igualdade na equação (24) só é válida se $n(r) = n_0(r)$ [KHON, 1996].

A partir da equação (25) tem-se que:

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n(r)] \quad (25)$$

onde, $T_s[n(r)]$ é a energia cinética de um sistema não-interativo com densidade $n(r)$ (no apropriado $\tilde{v}(r)$), e o próximo termo é a expressão clássica para a energia de interação. A parcela restante E_{xc} , representa a energia de correlação de troca, é definida pela equação (25). Esta parcela de energia é dependente do tipo de funcional e uma escolha criteriosa do funcional de densidade deve ser feita respeitando os aspectos físicos e químicos do sistema que se pretende descrever.

Se E_{xc} é ignorado, o conteúdo físico da teoria se torna idêntico ao obtido pelo método HF. Uma vez incluído o termo E_{xc} , a energia, $E_v[n]$, pode ser transformada em um novo conjunto equações auto-consistentes (chamadas de equações de Kohn-Sham (KS)):

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) - \epsilon_j \right) \phi_j(r) = 0 \quad (26)$$

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (27)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (28)$$

que diferem das equações HF somente pela inclusão do potencial de correlação de troca $v_{xc}(r)$. As equações (26) e (27) devem ser resolvidas auto-consistentemente, como as equações HF, calculando v_{xc} em cada ciclo da equação (28), com a devida aproximação para $E_{xc}[n(r)]$. A energia no estado-padrão é dada por:

$$E = \sum_1^v \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' - \int v_{xc}(r)n(r)dr + E_{xc}[n(r)] \quad (29)$$

onde ϵ_j e n são quantitativos auto-consistentes e $v_{xc}(r)$ é o potencial de correlação de troca.

4.5) Superfícies de Energia Potencial (SEP)

Com a separação dos movimentos eletrônico e nuclear, a função de onda total, $\Psi(R, r)$, pode ser escrita como um produto de uma função de onda eletrônica, $\psi(R, r)$ e uma nuclear, $U(R)$, que define uma superfície de energia potencial.

Uma molécula não-linear, constituída de N átomos, terá $3N$ coordenadas cartesianas (xyz para cada átomo). Considerando as coordenadas do centro de massa relativas às translações e rotações, uma superfície de energia potencial, para um dado estado eletrônico, dependerá de $3N-6$ coordenadas independentes, trazendo a representação da energia do sistema em função das coordenadas internas independentes. Numa reação química as coordenadas nucleares mudam levando a conformação reagente à conformação produto. A variação de energia potencial neste processo poderá ser obtida a partir da SEP [STEINFELD, 1998].

Os pontos de menor energia (que representam as conformações mais estáveis do sistema) são mínimos locais ou globais. Além de reagentes e produtos é possível localizar intermediários de reação. Esses mínimos são pontos estacionários e podem ser localizados através das restrições:

$$\frac{d(U(r))}{dR} = 0 \quad (30)$$

$$\frac{d^2(U(r))}{dR^2} > 0 \quad (31)$$

A restrição imposta pela derivada segunda implica que, levando em consideração um modelo harmônico na descrição da ligação química as constantes de força associadas a cada ligação serão positivas. Como resultado as frequências vibracionais serão reais. As equações que demonstram essas propriedades são:

$$E = \frac{kx^2}{2} \quad (\text{Aproximação Harmônica}) \quad (32)$$

$$\frac{d^2E}{dx^2} = k \quad (\text{Constante de força}) \quad (33)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Frequência vibracional}) \quad (34)$$

Pontos de sela podem ser localizados como um ponto estacionário na superfície na energia potencial. Assim, no ponto de sela, como para uma energia potencial mínimo, a derivada da energia potencial é zero com respeito a cada coordenada cartesiana. No ponto de sela, a curvatura da superfície de energia potencial ao longo do caminho de reação é negativa, sendo a constante de força associada a esse movimento, portanto, negativa. Então, a frequência vibracional, proporcional à raiz quadrada desta constante de força, será imaginária [STEINFELD, 1998].

4.6) Teoria de Estado de Transição (TST)

A teoria do estado de transição, tal como proposta por Eyring e Evans e Polanyi, foi a primeira a sugerir um cálculo teórico de velocidades específicas de reação. Nessa teoria, um estado de transição, separando reagentes e produtos, é usado para formular uma expressão para a constante de velocidade. Essa teoria é baseada num modelo essencialmente clássico [STEINFELD, 1998].

Nesta formulação, duas aproximações fundamentais são usadas:

1. Aproximação de Born-Oppenheimer, da separação dos movimentos nuclear e eletrônico;

2. Moléculas reagentes estão distribuídas em seus estados, segundo Maxwell-Boltzmann.

Os postulados básicos usados no desenvolvimento da teoria e que fazem parte das considerações ou restrições adotadas na formulação dinâmica da TST são:

3. Trajetórias moleculares que cruzam o estado de transição em direção a produtos não retornam reformando reagentes.
4. No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação é separável dos demais graus de liberdade, sendo tratado classicamente como uma translação.
5. Mesmo fora do equilíbrio reagente-produto, moléculas no estado de transição estão distribuídas sobre seus estados de acordo com Maxwell-Boltzmann.

A equação da teoria de estado de transição, equação de Eyring, é apresentada a seguir:

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^{\text{reagente}}} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} \quad (35)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, R é a constante dos gases e T , a temperatura. Q^\ddagger e Q^{reagente} são as funções de partição de estado de transição e de reagentes, respectivamente. ΔE^0 é a diferença de energia entre estado de transição e reagentes corrigida pela energia de ponto zero vibracional.

Uma consequência do 5º postulado é a situação de quasi-equilíbrio entre moléculas no estado de transição e moléculas reagentes. A partir dessa hipótese, pode-se interpretar a equação TST em termos da termodinâmica e relacionar a constante de velocidade com a energia livre de Gibbs de ativação, para reações unimoleculares, através da equação (36).

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (36)$$

4.7) Propriedades Termoquímicas a partir da Termodinâmica Estatística

A partir da energia eletrônica, multiplicidade de spin, frequências vibracionais, constantes rotacionais (ou momentos de inércia) e massa molecular, as funções de partição eletrônica, vibracional, rotacional e translacional são calculadas usando as aproximações de gás ideal, oscilador harmônico e rotor rígido, como:

$$\frac{q^{trans}}{V} = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (37)$$

$$q^{rot} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{K_B T}{hc} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{1/2} \quad (38)$$

$$q^{vib} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta h c v_i)} \quad (39)$$

$$q^{elet} = g \quad (40)$$

As equações acima, q^{trans} , q^{rot} , q^{vib} e q^{elect} são funções de partição translacional, rotacional, vibracional e eletrônica, em que M é a massa molecular, σ é o fator de simetria, A , B e C são constantes rotacionais, v_i são as frequências vibracionais e g é a multiplicidade do spin. K_B , h e c são constantes fundamentais: constante de Boltzmann, constante de Planck e a velocidade da luz, respectivamente, e β é $1/K_B T$.

As funções termodinâmicas, energia interna e entropia, são determinadas pela inclusão dos termos de correção térmica:

$$U = U(0) - N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad (41)$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + K_B \ln q \quad (42)$$

Finalmente, a entalpia é calculada a partir da energia interna e energia livre de Gibbs é determinada por todos os pontos definidos do caminho de reação das equações:

$$H - H(0) = -\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V + K_B T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \quad (43)$$

$$H = U + PV \quad (44)$$

$$G = H - TS = K_B T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T - K_B T \ln q \quad (45)$$

CAPÍTULO V

METODOLOGIA

5.1) Descrição da Superfície de Energia Potencial para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

Inicialmente, para a investigação do mecanismo da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, pontos estacionários foram obtidos ao longo da superfície de energia potencial por cálculos *ab initio* em nível MP2 [MØLLER & PLESSET, 1934] adotando a base 6-31+G(d). Inclui-se aqui a busca por pontos de sela.

A caracterização dos pontos estacionários foi feita pela avaliação dos modos normais de vibração. Seguindo as restrições matemáticas, frequências reais são esperadas para os mínimos locais e globais, e uma única frequência imaginária, correspondente ao movimento da coordenada de reação, deve ser observada para o ponto de sela [YOUNG, 2001].

Uma vez caracterizados os pontos estacionários, as propriedades termoquímicas de equilíbrio, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs foram calculadas através dos modelos da Termodinâmica Estatística [CRAMER, 2004]. Usando as relações típicas, constantes de equilíbrio foram estimadas em cada temperatura para as etapas elementares do mecanismo proposto.

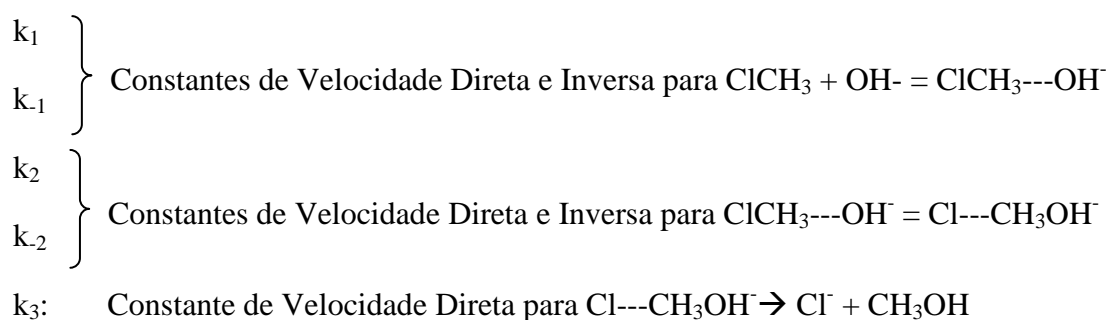
Partindo do ponto de sela, o caminho de menor energia foi descrito como a coordenada de reação intrínseca (IRC) [FUKUI, 1970] calculada por otimizações de geometrias de uma sequência de configurações ao redor do ponto de sela.

Os cálculos teóricos foram realizados com o pacote G03W [FRISCH *et al.*, 2003].

As constantes de velocidade foram calculadas como descrito abaixo, em que a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, apresenta o mecanismo a seguir de duplo poço:

1. $\text{ClCH}_3 + \text{OH}^- = \text{ClCH}_3\text{---OH}^-$
2. $\text{ClCH}_3\text{---OH}^- = \text{Cl---CH}_3\text{OH}^-$
3. $\text{Cl---CH}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{OH}$

considerando:



Aplicando a aproximação de estado estacionário aos intermediários pré- e pós-barreira, a constante de velocidade global, k , será dada por:

$$k = \left(\frac{K_c k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \right) \quad (46)$$

A demonstração detalhada através das leis de velocidade para a obtenção da constante de velocidade global da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ é apresentada no Anexo A.

Para o cálculo das constantes de velocidade individuais, toda a informação *ab initio* de caminho de reação foi traduzida em termos da variação da energia livre de Gibbs padrão. A aplicação do método de dinâmica direta envolve a construção de uma função potencial analítica G . Através de um algoritmo variacional, a variação da energia livre de Gibbs de ativação, ΔG^\ddagger , é maximizada e este ponto de máxima energia livre é localizado do estado de transição variacional. As propriedades moleculares deste estado de transição localizado para cada temperatura foram interpoladas e novas funções de partição foram construídas, permitindo a aplicação da equação de Eyring para o cálculo das constantes de velocidade.

As etapas consideradas no estudo da dinâmica das reações elementares para a reação, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, são apresentadas através da Figura 2:

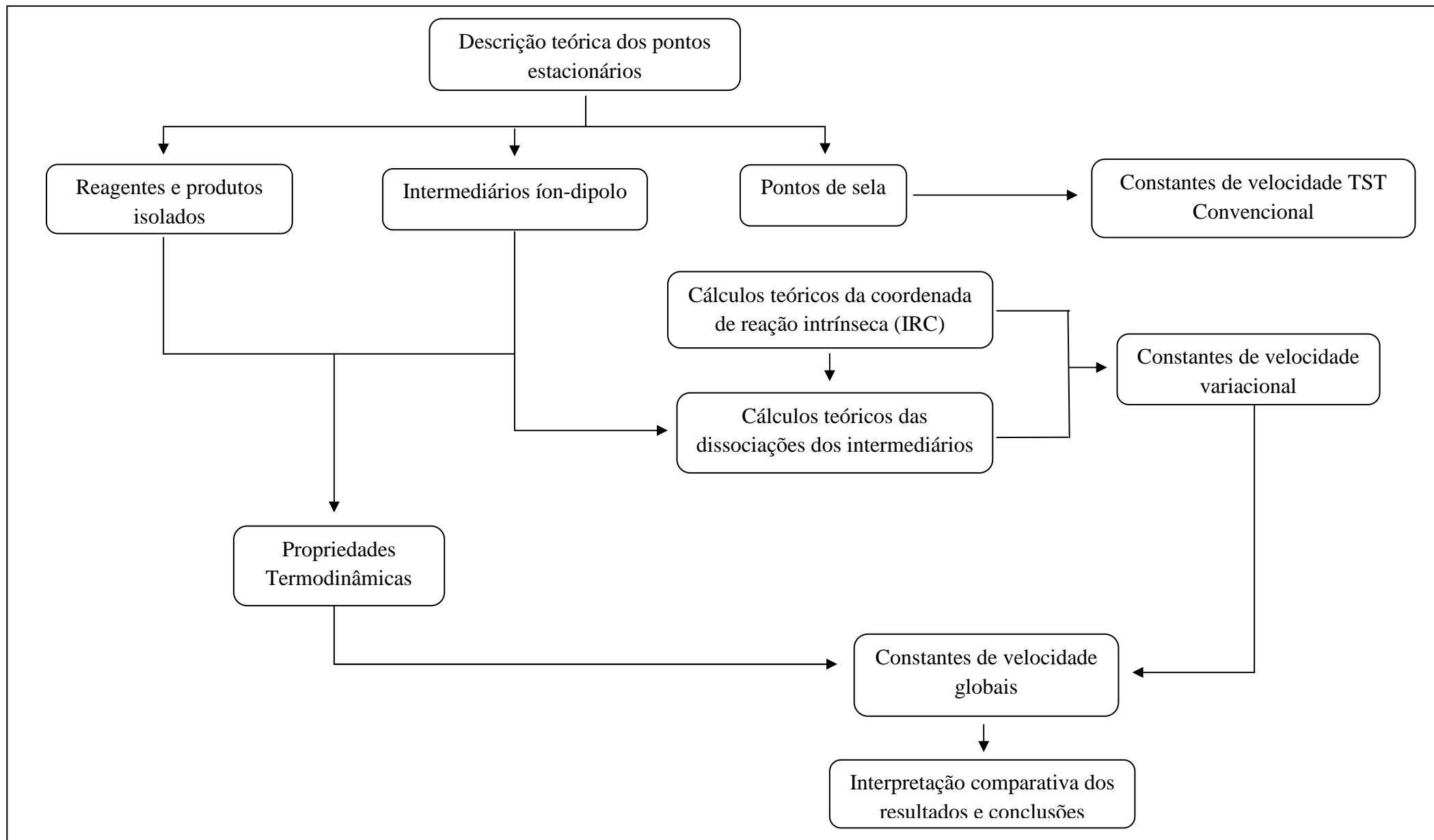


Figura 2: Fluxograma da metodologia do projeto

5.2) Análise da Superfície de Energia Potencial para as reações $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$ (R = etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil e t-butil)

Para investigar as reações $\text{RCl} + \text{OH}^-$ (R = etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil e t-butil), foi utilizada a metodologia semelhante à descrita anteriormente para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$. A partir do aumento da cadeia lateral com a adição dos grupos aos pontos de sela, outros canais de reação foram observados, competitivos à substituição nucleofílica de ordem 2: eliminação de segunda ordem (E_2). O ataque do eletrófilo pela frente do nucleófilo também foi obtido e investigado.

Cálculos de otimizações de geometria para os pontos estacionários (reagentes, intermediários pré- e pós-barreira e ponto de sela) cálculos de frequências vibracionais, foram realizados em nível B3LYP/6-31+G(d,p). Partindo do ponto de sela de cada reação, a coordenada de reação intrínseca (IRC) foi calculada. Cálculos *single-point* foram realizados em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p) para que os valores das energias eletrônicas obtidas pelo nível B3LYP/6-31+G(d,p) fossem refinados para cada ponto estacionário.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTE I)

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos cálculos *ab initio* em nível MP2/6-31+G(d) para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, ilustrada na Figura 3.

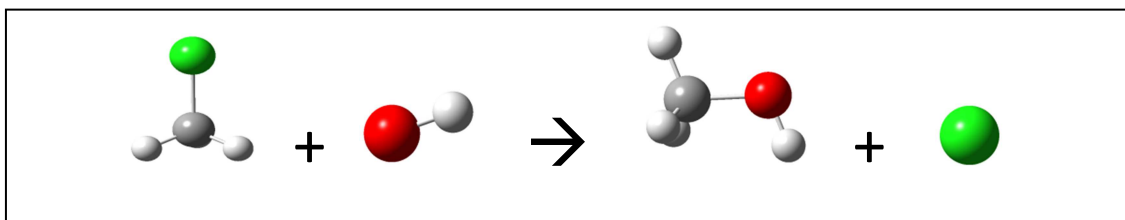


Figura 3. Reação de $\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

Na Figura 3 e ao longo de todo o texto, o padrão convencional de cores foi adotado para a representação dos núcleos: carbono, cinza; hidrogênio, branco; oxigênio, vermelho; cloro, verde.

Geometrias otimizadas foram obtidas para reagentes, produtos, intermediários e ponto de sela e cada ponto estacionário foi caracterizado em função de suas frequências vibracionais, obtidas no mesmo nível de teoria em que os cálculos de otimização de geometrias foram conduzidos. Sempre que possível, os valores calculados foram comparados a dados experimentais. A partir dessas geometrias otimizadas, a superfície de energia potencial pode ser traçada. Propriedades termoquímicas de reação e constantes de velocidade variacionais foram obtidas para cada etapa do mecanismo de reação e para o processo global. Para uma melhor compreensão do texto, o presente capítulo foi dividido em itens que correspondem aos tópicos acima descritos.

6.1) Propriedades Moleculares: Geometrias e Frequências

Os principais resultados obtidos em nível MP2/6-31+G(d) para as geometrias e frequências vibracionais das espécies químicas isoladas (CH_3Cl , OH^- e CH_3OH), intermediários (intermediário pré-barreira, $\text{ClCH}_3\cdots\text{OH}^-$ e intermediário pós-barreira, $\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\text{OH}$) e ponto de sela são apresentados abaixo e discutidos em comparação aos dados da literatura.

Entende-se que as distâncias C-O e C-Cl são as coordenadas internas dominantes no caminho de reação desta substituição. A Figura 4 apresenta as geometrias otimizadas para metanol, cloreto de metila e ânion hidróxido, e mostra também as definições dos ângulos de ligação para o metanol e cloreto de metila. O metanol possui simetria C_s , logo o hidrogênio 1 está fora do plano em relação aos outros dois hidrogênios, apresentando distância e ângulo diferentes aos hidrogênios 4 e 5, sendo estes que são semelhantes. O cloreto de metila possui simetria C_{3v} e, portanto, os 3 ângulos de ligação H-C-Cl são equivalentes.

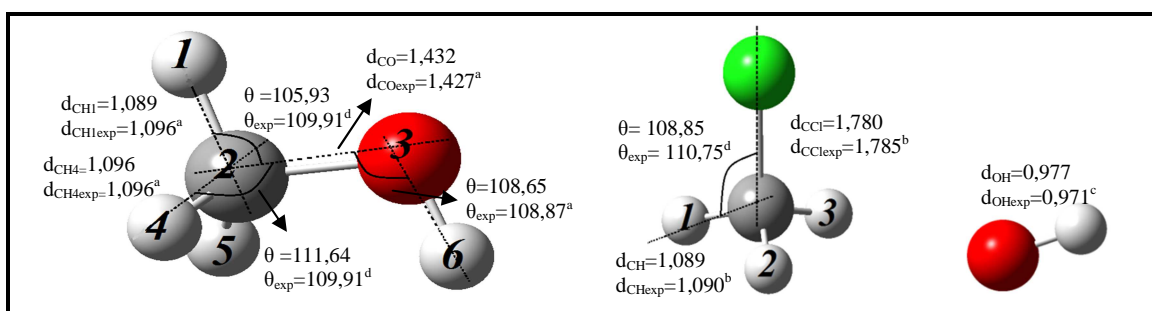


Figura 4. Geometrias otimizadas para metanol, cloreto de metila e hidroxila. Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (θ , em graus) obtidos em nível MP2/6-31+G(d). Valores experimentais correspondentes^{a-d} também são apresentados.

^aRef: [VENKATESWARLU & GORDY, 1955];

^bRef: [DUNCAN *et al.*, 1973];

^cRef: [CHASE, *et al.*, 1985];

^dRef: [NIST, 2011]

Os valores das distâncias e ângulos obtidos são apresentados na Figura 4. Esses valores são comparáveis aos dados experimentais, mostrando desvios percentuais muito pequenos.

Nessa comparação, destaca-se o desvio encontrado entre a distância C-O otimizada em nível MP2, com o valor de 0,005 Å, sendo menor que a incerteza experimental, correspondendo a 0,007 Å. Em relação ao ângulo de ligação H-C-O otimizado em nível MP2, ainda que o desvio do ângulo seja levemente maior que a incerteza experimental (sendo 2°), o desvio percentual entre os dados é cerca de 3%, um valor considerado muito bom.

Não se tem informação correspondente a incerteza dos parâmetros geométricos experimentais para CH_3Cl , mas seus desvios percentuais observados para a distância e

para o ângulo são: 0,3% ($\Delta C-Cl$), 0,1% ($\Delta C-H$) e 1,7%, respectivamente. Assim, pode-se considerar um excelente acordo entre o teórico e o experimental.

Outro parâmetro considerado em excelente acordo foi a distância da ligação OH do ânion hidróxido, sendo seu valor do desvio percentual de 0,7%.

Em relação às demais coordenadas internas, cálculos de otimização de geometria em nível MP2/6-31+G(d) sugerem distâncias de ligação C-H no metanol: $C-H_1 = 1,089 \text{ \AA}$ e $C-H_4 = C-H_5 = 1,096 \text{ \AA}$ (conforme a numeração da Figura 4) comparáveis aos valores experimentais $1,096 \text{ \AA}$ [VENKATESWARLU & GORDY, 1955], mostrando desvios percentuais de 0,4% e 0,0%, respectivamente. O mesmo bom acordo é observado para o cloreto de metila, sendo a distância C-H calculada $1,089 \text{ \AA}$ e a experimental $1,090 \text{ \AA}$ [DUNCAN *et al.*, 1973]. Razoável acordo pode ser verificado comparando-se os ângulos de ligação calculados com os experimentais. Para o metanol: H_6-O-C $108,65^\circ$ (valor experimental: $108,87^\circ$) [VENKATESWARLU & GORDY, 1955], apresentando desvio percentual de 0,2%, H_1-C-O_{105} , 93° (valor experimental: $109,91^\circ$) [CHASE, *et al.*, 1985] apresentando desvio percentual de 3,6%, H_4-C-O $111,64^\circ$ (valor experimental: $109,91^\circ$) [CHASE, *et al.*, 1985] com desvio percentual de 1,6% e para o cloreto de metila, $Cl-C-H$, $108,85^\circ$, sendo o valor experimental $110,75^\circ$ [DUNCAN *et al.*, 1973].

As frequências vibracionais obtidas para as geometrias otimizadas do metanol, cloreto de metila e ânion hidróxido em nível MP2 são apresentadas na Tabela 3, assim como os dados experimentais. Desvios percentuais também são apresentados.

Tabela 3. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para o metanol, cloreto de metila e hidroxila, calculadas em nível MP2/6-31+G(d), respectivamente. Valores experimentais^{a,b} e desvios percentuais, $D(\%)$, entre os valores teóricos e experimentais.

CH₃OH	MP2	333	1064	1089	1196	1385	1523	1551	1562	3083	3156	3228	3775
	Exp^a	200	1033	1060	1165	1345	1455	1477	1477	2840	2960	3000	3681
	D(%)	66,5	3,0	2,7	2,7	3,0	4,7	5,0	5,8	8,6	6,6	7,6	2,6
CH₃Cl	MP2	779	1078	1078	1464	1528	1528	3142	3253	3253			
	Exp^b	732	1015	1015	1355	1455	1455	2966	3042	3042			
	D(%)	6,4	6,2	6,2	8,0	5,0	5,0	6,0	7,0	7,0			
OH⁻	MP2	3071											
	Exp^a	3070											
	D(%)	0,0											

^a[NIST, 2011]

^b[DICKSON *et al.*, 1957].

Observa-se, em geral, um bom acordo entre as frequências vibracionais calculadas e as experimentais apresentadas na Tabela 3. Os desvios percentuais médios obtidos comparando dados MP2/6-31+G(d) e experimentais para uma mesma estrutura são: 10% (metanol); 6% (cloreto de metila) e 0% (ânion hidróxido). Analisando a raiz média quadrática (rms) obtida para cada conjunto em comparação ao experimental, verifica-se: 128 cm^{-1} (metanol); 130 cm^{-1} (cloreto de metila) e 1 cm^{-1} (ânion hidróxido). Esses valores de rms são menores que os menores valores de frequências vibracionais de cada espécie tratada e podem ser considerados satisfatórios, principalmente para o hidróxido e para o cloreto de metila (em que o rms representa erro máximo de 0,03% e de 17%, respectivamente; a mesma análise para o metanol sugere que o erro máximo seja de 38%).

É importante ressaltar que nos cálculos de frequências vibracionais foi utilizada a aproximação do oscilador harmônico e, desta forma, erros de cerca de 10 – 20% são esperados para as frequências calculadas. O parâmetro que mais contribuiu para o aumento dos desvios é a frequência vibracional mais baixa do metanol, relacionada ao modo de torção (200 cm^{-1}) e, para esse modo vibracional, o erro obtido na determinação teórica da frequência vibracional é da mesma ordem de grandeza do valor experimental. Isso se deve ao alto caráter anarmônico deste modo vibracional. Em geral, o aumento da base não contribuiu significativamente para a minimização deste erro, mas sim o aumento do nível de cálculo teórico do HF para o MP2. Em particular, o tratamento multiconfiguracional leva a resultados ainda melhores [OLIVEIRA & BAUERFELDT, 2012]. Mais uma vez, a descrição destas estruturas em nível MP2/6-31+G(d) pode ser considerada suficiente.

Com as geometrias dos mínimos isolados já determinadas e bem caracterizadas, prossegue-se com os cálculos dos demais pontos estacionários no caminho de reação de substituição. Os resultados sugerem a existência do intermediário pré-barreira e intermediário pós-barreira e de um ponto de sela conectando esses intermediários em um caminho de reação. A literatura acerca de reações de S_N2 em fase gasosa sugere a possível localização de intermediários pré- e pós-barreira no caminho de substituição, além de um ponto de sela conectando essas estruturas. Nossos resultados confirmam essa sugestão para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$. As geometrias de menor energia obtidas para os intermediários e ponto de sela em nível MP2/6-31+G(d) são apresentadas na Figura 5. Na mesma figura são apresentados os valores otimizados das

distâncias de ligação (em Å, angstroms) e dos ângulos de ligação Cl-C-O (em graus) dos intermediários e do ponto de sela em nível MP2/6-31+G(d).

Observando a Figura 5, nota-se que a distância C-Cl no intermediário pré-barreira foi levemente aumentada em relação ao do cloreto de metila isolado, devido a perturbação causada pelo fragmento OH. O contrário é observado para a distância C-O no intermediário pós-barreira, em relação à mesma distância de ligação no metanol isolado.

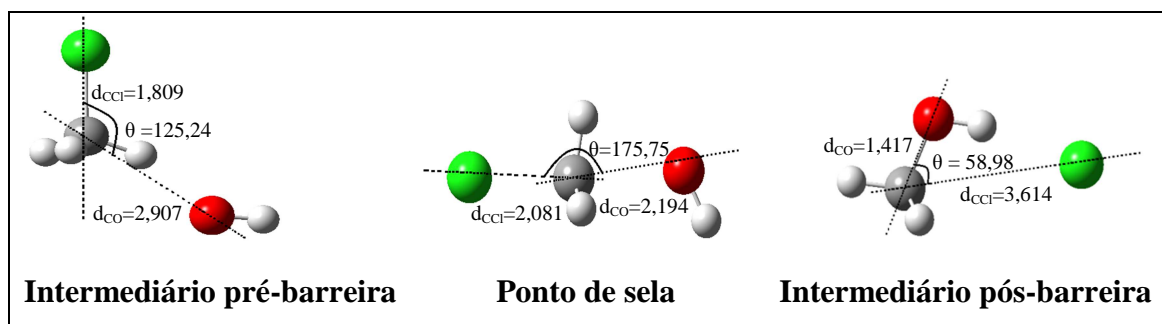


Figura 5. Geometrias otimizadas para os intermediários pré- e pós-barreira e para o ponto de sela.

Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (em graus) obtidos em nível MP2/6-31+G(d)

As frequências vibracionais para os intermediários pré- e pós-barreira e o ponto de sela são apresentadas no Anexo E. Destaca-se no Anexo D, a frequência vibracional imaginária, em vermelho.

Cálculos em nível HF sugerem que o intermediário pré-barreira seja quase linear em termos do ângulo Cl-C-O. Já em nível MP2, o intermediário pré-barreira mantém simetria C_s , sendo a geometria C_{3v} do fragmento $ClCH_3$ conservada e tendo o fragmento OH^- interagindo com um dos hidrogênios a uma distância de 1,852 Å e formando um ângulo Cl-C-O de cerca de 125°. O intermediário pós-barreira apresenta uma configuração de menor energia comum a todos os níveis teóricos, no qual o fragmento Cl interage com o hidrogênio da hidroxila do metanol. Também comum em todos os níveis teóricos é a conformação linear do ponto de sela em torno do eixo Cl-C-O.

Usando restrições de geometria nos cálculos de otimização, ou seja, conservando o ângulo de 176,98° da ligação Cl-C-O congelado durante a otimização, foi possível localizar conformação quase linear em termos do ângulo Cl-C-O para o intermediário pós-barreira (Figura 6). Verifica-se que a distância Cl-C na conformação quase linear do

intermediário pós-barreira é levemente menor que na conformação não linear: 3,442 Å *versus* 3,614 Å, estando as demais coordenadas internas em boa correspondência. Deve ser ressaltado que essa conformação quase linear foi obtida com otimização parcial de geometria, sendo o verdadeiro ponto estacionário localizado sem restrições de geometria e resultando numa conformação angular.

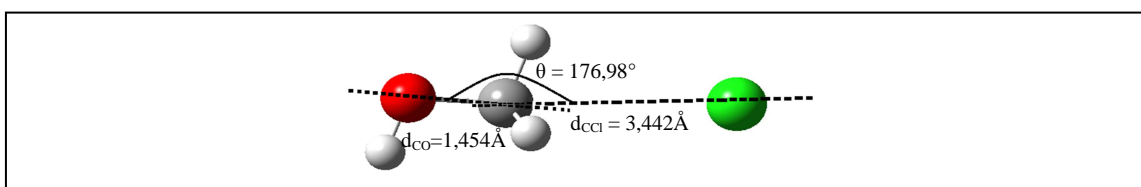


Figura 6. Geometria otimizada para o intermediário pós-barreira quase linear. Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (em graus) obtidos em nível MP2/6-31+G(d)

Apesar das restrições de geometria impostas ao algoritmo de otimização, as frequências vibracionais são reais, mostrando que essa estrutura corresponde a um mínimo local, sendo apresentadas no Anexo E. Observando as geometrias do intermediário pré-barreira e do ponto de sela e inferindo a dinâmica desta reação, pode-se supor que no caminho de reação, um caminho quase linear seja seguido, considerando a aproximação do fragmento OH⁻ e afastamento do fragmento Cl⁻ em torno do ponto de sela. Nessa suposição, a conformação quase linear deverá ser o produto inicialmente formado nessa S_N2, podendo rapidamente estabilizar na conformação angular ou dissociar diretamente aos fragmentos CH₃OH e Cl⁻ isolados. Considerando a exotermicidade do processo, ele deve dissociar até a formação dos produtos isolados a partir do prolongamento das coordenadas internas da estrutura quase linear para as conformações dos fragmentos isolados.

Finalmente, conformações de reagentes e produtos distando de cerca de 10 Å foram otimizadas e seus parâmetros geométricos são apresentados na Figura 7.

Comparando as propriedades moleculares das moléculas isoladas com as propriedades das supermoléculas (apresentadas na Figura 7), as distâncias de ligação dos fragmentos neutros de cada supermolécula convergem para as distâncias de ligação nos fragmentos isolados (apresentados na Figura 4), assim como as frequências vibracionais convergem para os valores apresentados no Anexo C. No Anexo C são apresentadas as frequências vibracionais do cloreto de metila, metanol e ânion hidróxido dessas supermoléculas. Apesar de se verificar a convergência dos cálculos de

otimização de geometria e, além disso, de se obter um conjunto de frequências reais e compatíveis com as frequências vibracionais das espécies isoladas, é possível que essas estruturas possam ser consideradas resultados acidentais, promovidos pelo cálculo numérico, porém sem significado físico evidente.

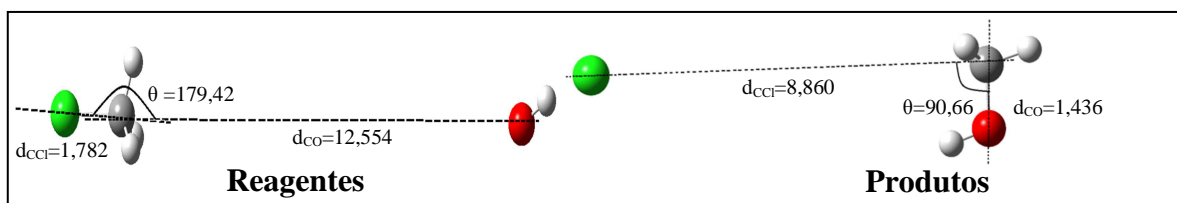


Figura 7. Geometrias otimizadas para os reagentes ($\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^-$) e produtos ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$). Distâncias interatômicas (em angstroms) e ângulos de ligação (em graus) calculados em nível MP2/6-31+G(d).

6.2) Caminhos de Reação

A partir da geometria otimizada do ponto de sela e das constantes de força, partiu-se para o cálculo de coordenada de reação (IRC – *Intrinsic Reaction Coordinate*), para descrever o caminho de reação. O passo de integração de $0,05 \text{ uma}^{-1/2} \text{ bohr}$ foi adotado para seguir o caminho de reação usando coordenadas pesadas pela massa.

Partindo da geometria do ponto de sela, o cálculo da IRC foi estendido até a localização de estruturas estacionárias no caminho de reação, ou seja, geometrias típicas de reagentes (para um lado) e de produtos (do outro lado). A localização dos pontos estacionários foi garantida monitorando-se o vetor gradiente até seu valor nulo. Para tanto, foram necessários 200 pontos para que se pudesse chegar ao ponto estacionário relativo ao intermediário pós-barreira (com menos pontos, o sistema não alcançava a convergência). Do mesmo modo, calculou-se uma IRC com 50 pontos até a localização do intermediário pré-barreira.

A partir de cada intermediário, procedeu-se um cálculo de curva de potencial, esticando progressivamente a distância entre os fragmentos no intermediário pré-barreira até atingir uma geometria convergida para um novo ponto estacionário (reagentes ou produtos isolados). Para o intermediário pós-barreira, submeteu-se ainda um cálculo de curva de potencial com restrição de geometria (ângulo congelado) chegando a um outro caminho de reação, ilustrado com a linha rosa na Figura 8, não passando pelo poço de mínimo global. Este poço foi atingido a partir da conformação quase linear do intermediário pós-barreira em uma curva de potencial angular (*bending*).

A partir de todos os dados obtidos, pode-se projetar o caminho de reação, mostrado na Figura 8.

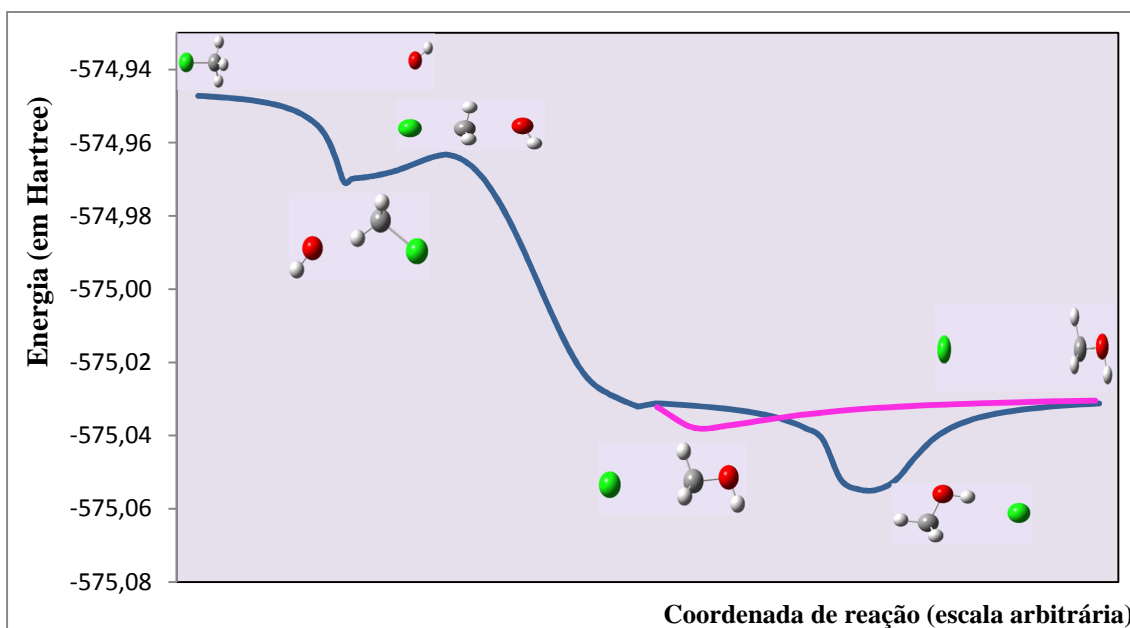


Figura 8. Caminho da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ em nível MP2/6-31+G(d)

6.3) Cálculos Termoquímicos

Para todos os pontos estacionários obtidos em nível MP2/6-31+G(d), foram realizados cálculos *single-point* CCSD(T) com a mesma base, 6-31+G(d), para refinar os valores de energia eletrônica. Esses valores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Comparação das energias eletrônicas (em Hartree) e energias relativas (entre parênteses, em kcal/mol e tomando os reagentes como referência) dos pontos estacionários para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ nos níveis de cálculos MP2/6-31+G(d) e CCSD(T)/6-31+G(d)

Pontos Estacionários	MP2	CCSD(T)
<i>Reagentes</i>	-574,9472173 (0,00)	-574,9880129 (0,00)
<i>Intermediário Pré-barreira</i>	-574,9714009 (-15,17)	-575,0122827 (-15,23)
<i>Ponto de Sela</i>	-574,9632225 (-10,04)	-575,0066658 (-11,71)
<i>Intermediário Pós-barreira</i>	-575,0547350 (-67,47)	-575,0981470 (-69,11)
<i>Intermediário Pós-barreira quase linear</i>	-575,0378943 (-56,90)	-575,0818286 (-58,87)
<i>Produtos</i>	-575,0304568 (-52,22)	-575,0743084 (-54,15)

Observando a Tabela 4, pode-se afirmar que os valores obtidos de energia eletrônica em nível MP2 apresentam valores muito próximos aos obtidos em nível CCSD(T), sendo, portanto, não estritamente necessário fazer as correções de energia através desse cálculo *single-point* em nível CCSD(T)/6-31+G(d), pois os valores em nível MP2 apresentam resultados bastante satisfatórios quando comparados aos resultados experimentais.

Para os cálculos termoquímicos, a planilha termo.xls, desenvolvida no Laboratório de Cinética Química – DEQUIM/UFRRJ, foi utilizada. Nesta planilha, as propriedades moleculares obtidas nos cálculos *ab initio* são utilizadas para o cálculo das propriedades termoquímicas de equilíbrio, segundo as equações da Termodinâmica Estatística [CRAMER, 2004]. Assim, dadas: a energia eletrônica, multiplicidade de spin, frequências vibracionais, constantes rotacionais (ou momentos de inércia) e massa molecular, as funções de partição eletrônica, vibracional, rotacional e translacional são calculadas usando as aproximações de gás ideal, oscilador harmônico e rotor rígido.

As propriedades moleculares usadas para a avaliação das funções de partição são dadas na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades moleculares^a dos pontos estacionários ao longo da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculadas em nível MP2/6-31+G(d).

Pontos Estacionários	Grupo de Ponto	Estado Eletrônico	Energia Eletrônica ^b	MM ^c	Ia ^d	Ib ^d	Ic ^d
CH_3Cl	C_{3v}	X^1A_1	-499,3574688	49,99233	11,46500	135,36669	135,36669
OH^-	$\text{C}_{\infty v}$	$\text{X}^1\Sigma_g$	-75,58836416	17,00274	3,23484	-	-
$\text{ClCH}_3\cdots\text{OH}^-$	Cs	$\text{X}^1\text{A}'$	-574,9714009	66,99507	59,89302	750,51824	798,91942
Ponto de Sela	Cs	X^1A	-574,9632226	66,99507	14,89357	782,29581	784,88914
$\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\text{OH}$	Cs	X^1A	-575,0547345	66,99507	62,40709	663,91493	714,95017
$\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\text{OH}(\text{I})$	Cs	X^1A	-575,037894	66,99507	14,14143	1122,73089	1125,45288
CH_3OH	Cs	$\text{X}^1\text{A}'$	-115,3578388	32,02621	14,20976	73,66199	76,34678
Cl^-	-	-	-459,6711454	35,45320	-	-	-

^a as frequências vibracionais estão apresentadas no Anexo E, sendo omitidas nesta tabela;

^b em hartree;

^c massa molecular, em u.m.a;

^d momento de inércia, em u.a.

Calcularam-se variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Analisando as três propriedades termodinâmicas acima nas temperaturas de 298,15K, 398,15K e 598,15K, como mostrada na Tabela 6, pode-se observar que a reação é exotérmica, com $\Delta H^{298\text{K}} = -49,5$ kcal/mol. Esse resultado se mostra em bom acordo com

o dado experimental ($\Delta H^{298K} \approx -50$ kcal/mol) [STULL *et al*, 1969; OLMSTEAD & BRAUMAN, 1977; HENCHAMN *et al*, 1983; BOHME & RAKSIT, 1984]. As diferenças de entalpia, ΔH , de cada etapa são pouco sensíveis à variação de temperatura na faixa de 298,15 – 598,15K.

Tabela 6. Variação da entalpia (em kcal/mol), de entropia (cal/mol.K) e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) para os pontos estacionários ao longo da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, nas temperaturas (em Kelvin) de 298,15 K, 398,15 K e 598,15 K

T		$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^-$	$\text{ClCH}_3 \cdots \text{OH}$	Ponto de Sela	$\text{Cl} \cdots \text{CH}_3\text{OH}(\text{linear})$	$\text{Cl} \cdots \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{OH}$
298,15	H	0	-15,3	-10,7	-54,8	-65,3	-49,5
	S	0	-19,40	-24,20	-19,00	-24,60	-3,70
	G	0	-9,53	-3,54	-49,20	-58,00	-48,43
398,15	H	0	-15,1	-10,7	-54,9	-65,5	-49,7
	S	0	-18,36	-23,56	-18,66	-24,66	-3,66
	G	0	-7,63	-1,14	-47,30	-55,52	-48,04
598,15	H	0	-14,5	-10,7	-54,6	-65,4	-49,6
	S	0	-17,50	-23,10	-18,40	-24,80	-3,80
	G	0	-4,02	3,56	-43,56	-50,54	-47,26

As variações de entropia, por sua vez, apresentam comportamento distinto ao longo do caminho de reação, mostrando aumento de ΔS nas primeiras etapas (até a região do ponto de sela) e pouca sensibilidade após esta região. O resultado disso é que, em geral, o perfil da variação de energia livre de Gibbs acompanha o perfil da diferença de entalpia, sendo, porém sensível à variação de temperatura e apresentando um máximo na região do ponto de sela. Quanto maior a temperatura, maior a barreira de ΔG nessa região. As representações gráficas de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs calculadas nas tabelas acima se encontram nas Figuras 9, 10 e 11, respectivamente.

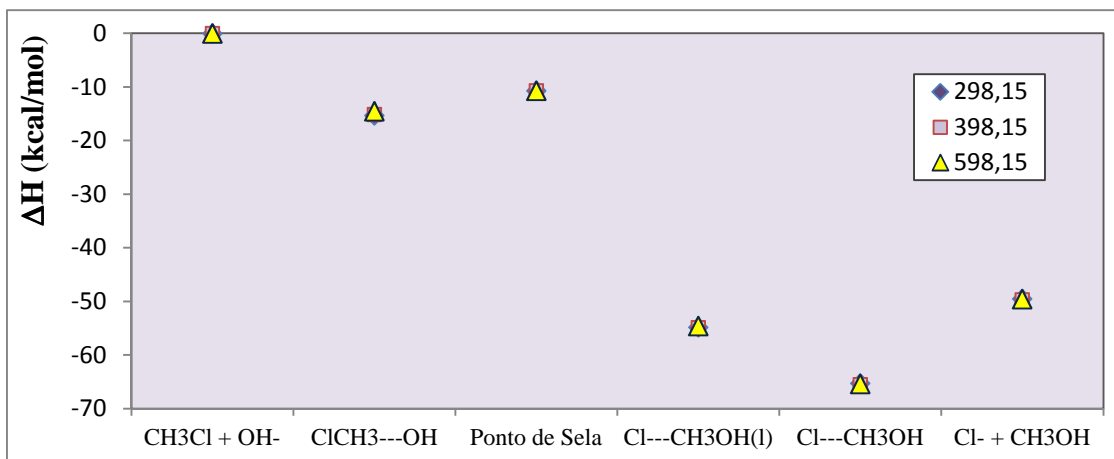


Figura 9. Variações da entalpia nas temperaturas de 298,15K, 398,15K e 598,15K

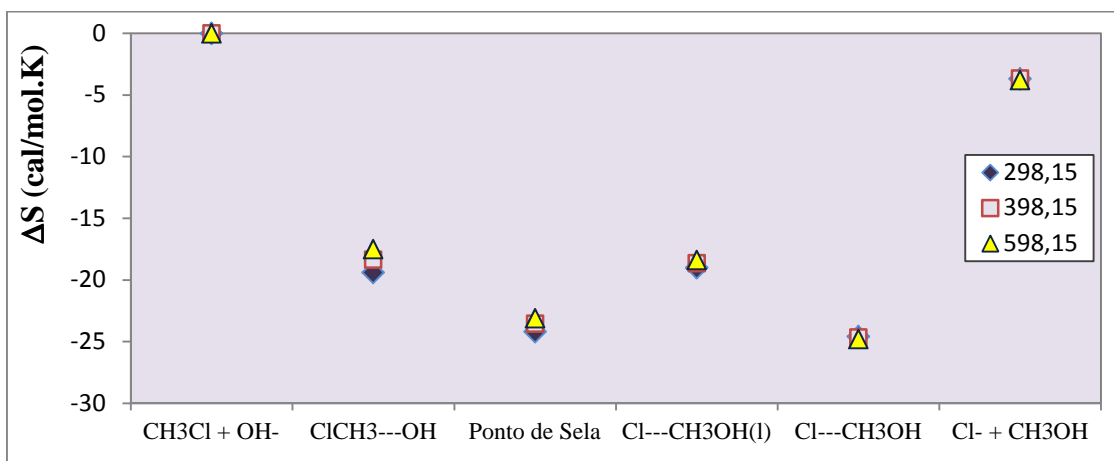


Figura 10. Variações da entropia nas temperaturas de 298,15K, 398,15K e 598,15K

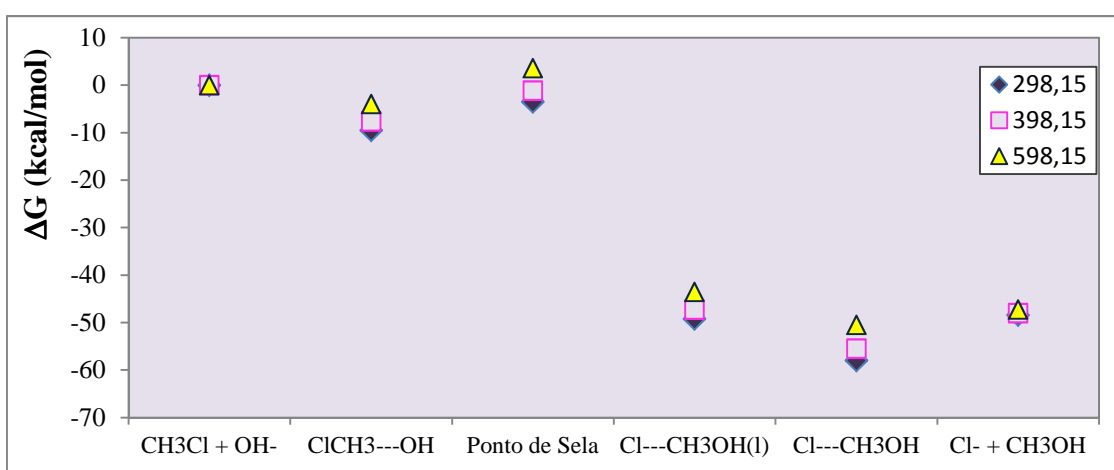


Figura 11. Variações da energia livre de Gibbs nas temperaturas de 298,15K, 398,15K e 598,15K

Para a determinação da constante de equilíbrio K_c , consideram-se as funções de partição para a determinação de ΔG^0 e a relação:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (47)$$

A relação entre K_p e K_c é dada por ($P^0 = 1\text{bar}$ e $T=298,15\text{K}$):

$$K_p = K_c \times \frac{P^0}{RT}, \quad \frac{P^0}{RT} = 4,12 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 / \text{molécula} \quad (48)$$

Partindo dos valores das propriedades moleculares de reagentes e do intermediário pré-barreira mencionados na Tabela 5, juntamente com suas respectivas frequências vibracionais vistas no Anexo C, para o reagente, e no Anexo E, para o intermediário pré-barreira determinou-se K_p e K_c na faixa de temperatura 198,15 a 698,15 K (Figura 12).

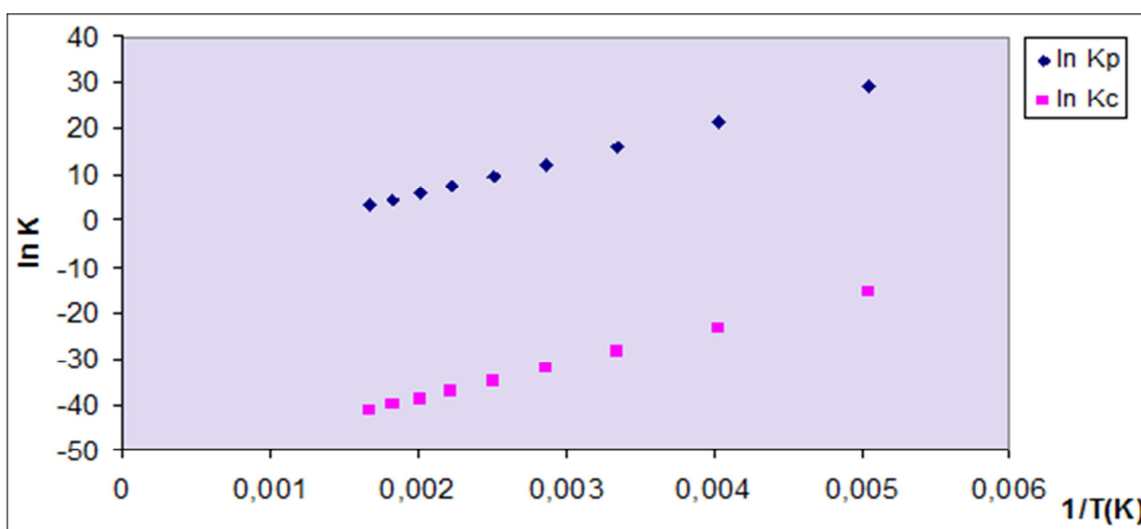


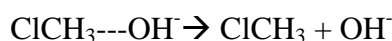
Figura 12. Representação gráfica de $\ln K_p$ e $\ln K_c \times 1/T$

6.4) Constantes de Velocidade

Como já mencionado no Capítulo 5, o mecanismo para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem, S_N2 , $CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$, é mostrado abaixo:

1. $ClCH_3 + OH^- = ClCH_3\cdots OH^-$
2. $ClCH_3\cdots OH^- = Cl\cdots CH_3OH^-$
3. $Cl\cdots CH_3OH^- \rightarrow Cl^- + CH_3OH$

A constante de velocidade k_{-1} está relacionada à decomposição unimolecular do intermediário pré-barreira:



Essa decomposição, por sua vez, é dada num caminho de reação no qual não se localiza um ponto de sela de primeira ordem – reação sem barreira. O caminho de reação é, em boa aproximação, representado pela separação dos fragmentos $ClCH_3$ e OH^- .

Para o cálculo das constantes de velocidade dessa dissociação foi considerada a teoria de estado de transição variacional. Para tanto, 21 pontos foram calculados ao longo da dissociação, e suas propriedades moleculares (energia eletrônica, frequências vibracionais e momentos de inércia) foram usadas como dados de entrada para o cálculo de $k_{-1}(T)$, realizado para 10 valores de temperatura na faixa de 198,15 a 598,15 K.

Analisando em diferentes temperaturas a energia livre de Gibbs, pode-se notar que, na faixa de 298,15K a 598,15K, não apresentou um ponto de máximo significativamente observável, mostrado na Figura 13. Isso se deve a contribuição não tão representativa da entropia.

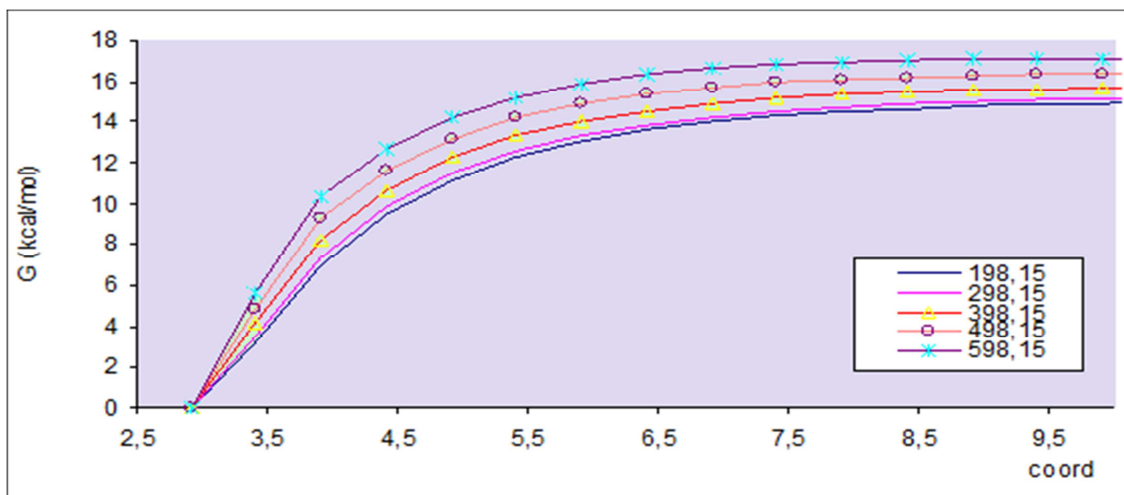


Figura 13. Perfil de ΔG (kcal/mol) ao longo da dissociação do intermediário pré-barreira em diferentes temperaturas (em K)

Com os valores de $k_1(T)$ e $K_c(T)$, os valores da $k_{-1}(T)$ foram obtidos usando a relação entre as constantes de velocidade com a constante de equilíbrio.

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (49)$$

A partir das constantes de k_1 e k_{-1} , plotou-se o gráfico (Figura 14) e observou-se que a reação segue o modelo de Arrhenius.

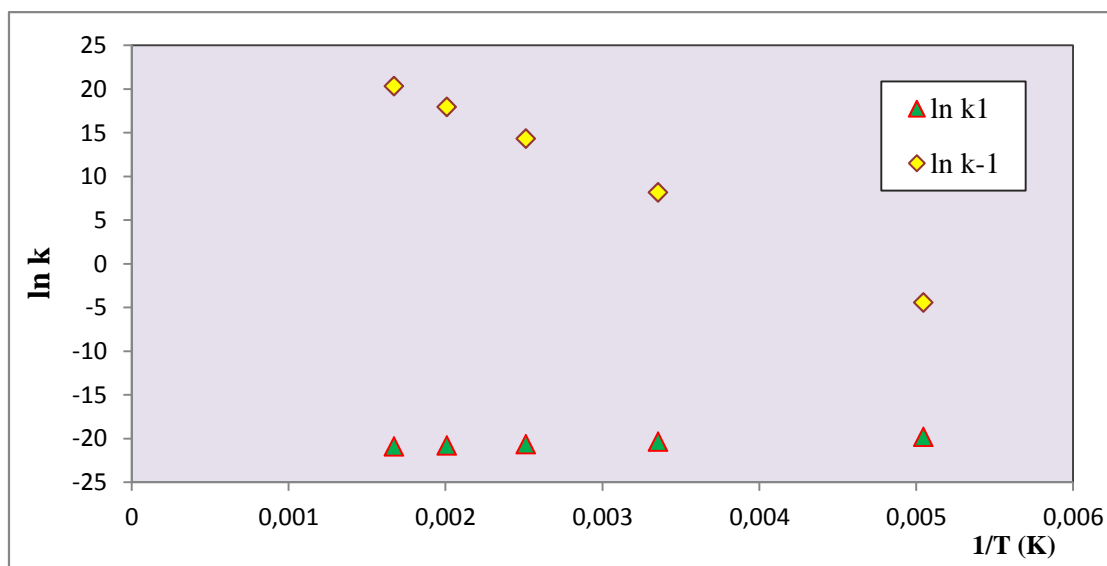


Figura 14. Representação gráfica de $\ln k_1$ e $\ln k_{-1} \times 1/T$

A constante de velocidade, k_2 , pode ser expressa em termos da interpretação termodinâmica da Teoria de Estado de Transição convencional:

$$k_2 = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (50)$$

Nessa equação, K_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Plank e ΔG^\ddagger é a energia livre de Gibbs de ativação. A Figura 15 apresenta as constantes obtidas em função da temperatura, mostrando comportamento tipo Arrhenius.

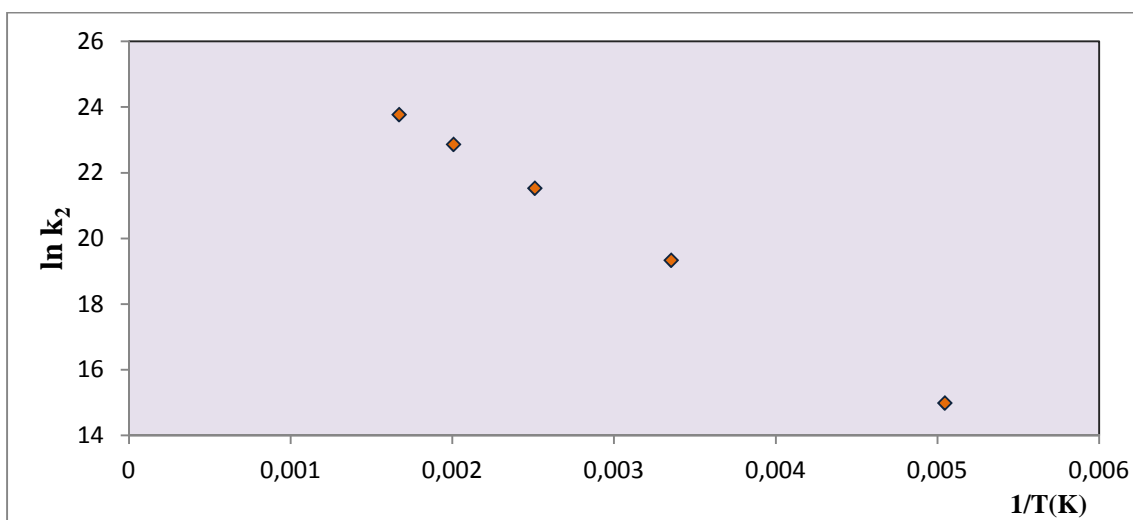


Figura 15. Representação gráfica de $\ln k_2 \times 1/T$

Partindo das constantes de velocidade para cada etapa calculada e discutida acima, foram determinadas as constantes de velocidade para o processo global, k , em diferentes temperaturas e apresentadas na Tabela 7.

$$k = \left(\frac{K_c k_{-1} k_2}{k_{-1} + k_2} \right) \quad (51)$$

Tabela 7. Constantes de velocidades para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, na faixa de temperatura de 198,15 – 598,15 K.

T (K)	k_1 (s^{-1})	K_c	k_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{experimental}}^a$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
198,15	$1,20 \times 10^{-2}$	$2,04 \times 10^{-7}$	$3,24 \times 10^6$	$2,44 \times 10^{-9}$	-
298,15	$3,54 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{-13}$	$2,51 \times 10^8$	$1,41 \times 10^{-9}$	$1,3 - 1,6 \times 10^{-9}$
398,15	$1,70 \times 10^6$	$6,37 \times 10^{-16}$	$2,25 \times 10^9$	$1,08 \times 10^{-9}$	-
498,15	$6,44 \times 10^7$	$1,44 \times 10^{-17}$	$8,54 \times 10^9$	$9,20 \times 10^{-10}$	-
598,15	$6,88 \times 10^8$	$1,21 \times 10^{-18}$	$2,11 \times 10^{10}$	$8,07 \times 10^{-10}$	-

^a[OLMSTEAD & BRAUMAN, 1977].

Individualmente, as etapas (-1) e (2) seguem o comportamento tipo Arrhenius. Mas, observa-se a diminuição da constante de velocidade global com o aumento da temperatura, conforme o previsto para esse tipo de reação. Isso pode ser ainda justificado pelo perfil de ΔG no caminho de reação (Figura 13), que mostra que a barreira de ΔG aumenta significativamente com o aumento da temperatura, diminuindo as constantes de velocidade com o aumento da temperatura.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS E DISCUSSÃO (PARTEII)

No capítulo anterior, os aspectos da superfície de energia potencial para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, foram apresentadas. Essa superfície foi construída partindo dos pontos estacionários (ponto de sela e os intermediários pré- e pós-barreira) e conectando-os até aos reagentes por um lado e, por outro, aos produtos, através de cálculos de coordenada de reação intrínseca e de prolongamento progressivo e distâncias interatômicas, levando até os reagentes e produtos isolados. Com esses resultados, constantes de velocidade para cada etapa da barreira em diferentes temperaturas. O estudo completo, envolvendo a descrição da SEP e cálculos da constante de velocidade, foi realizado para uma $\text{S}_{\text{N}}2$ sobre um sistema metílico. Por hipótese, esse sistema deve representar um bom protótipo para a $\text{S}_{\text{N}}2$ em carbono alifático presente em cadeias laterais maiores.

Para testar essa hipótese, neste capítulo cálculos teóricos foram realizados para as reações $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, R representando radicais alquil de diferentes cadeias laterais (etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil e t-butil). Com um segundo objetivo neste capítulo, destacamos a investigação da competição cinética entre os canais de substituição e eliminação, $\text{S}_{\text{N}}2$ e E_2 , respectivamente.

7.1) Obtenção dos pontos estacionários para cada reação

As geometrias obtidas anteriormente para os pontos estacionários no caminho de reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ foram utilizadas para a construção de cadeias sucessivamente maiores, acrescidas de unidades CH_2 , e enfim, recalculadas essas novas geometrias para investigar o efeito do aumento da cadeia lateral na descrição da reação $\text{S}_{\text{N}}2$.

Os resultados obtidos em nível MP2/6-31+G(d) formaram um bom modelo quantitativo para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ e é possível supor que a aplicação deste nível de cálculo será boa o suficiente para a previsão dos mesmos parâmetros energéticos em superfícies de energia potencial para as demais reações RCl

+ OH⁻ → produtos, R = etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil e t-butil. Os cálculos de otimização de geometria e, principalmente de frequências vibracionais em nível MP2, entretanto, não foram possíveis para toda a série de compostos, devido a restrições computacionais. Dada as limitações computacionais, partiu-se para um nível de cálculo de menor custo computacional: DFT, em especial, adotando o funcional B3LYP e base 6-31+G(d,p).

Partindo das geometrias já convergidas em nível MP2/6-31+G(d), novos cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais foram realizados em nível B3LYP/6-31+G(d,p).

À medida que a cadeia lateral aumenta, outros canais de reação se mostram possíveis, tornando-se em primeira hipótese competitivas as vias de substituição e eliminação. Outro ataque para a reação de substituição nucleofílica também foi identificado, em que o nucleófilo ataca frente da cadeia, sendo chamado de substituição *front*. O canal de substituição em que o nucleófilo ataca por trás da cadeia, ocorrendo a inversão da cadeia, é denotado por substituição *back*. As conformações para os distintos ataques da substituição nucleofílica, substituição *back* e substituição *front*, são apresentadas, respectivamente, na Figura 16.

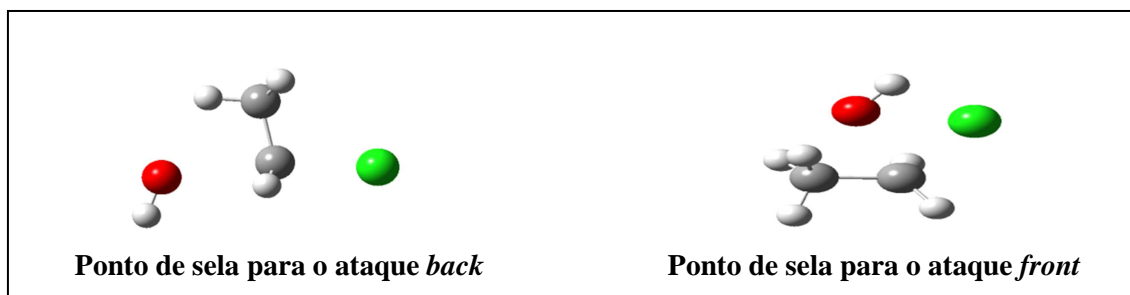


Figura 16. Geometrias otimizadas para as reações de substituição *back* e *front* para o grupamento etila para o nível B3LYP/6-31+G(d,p)

A fim de se comparar a qualidade dos resultados B3LYP e MP2, um estudo foi conduzido para as reações de substituição CH₃Cl + OH⁻ → produtos e CH₃CH₂Cl + OH⁻ → produtos. As definições dos parâmetros energéticos adotados para essa comparação e para demais avaliações realizadas ao longo deste capítulo são esquematizadas na Figura

17. Os resultados obtidos para os parâmetros energéticos relacionados à reação de substituição $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$ são apresentados na Tabela 8.

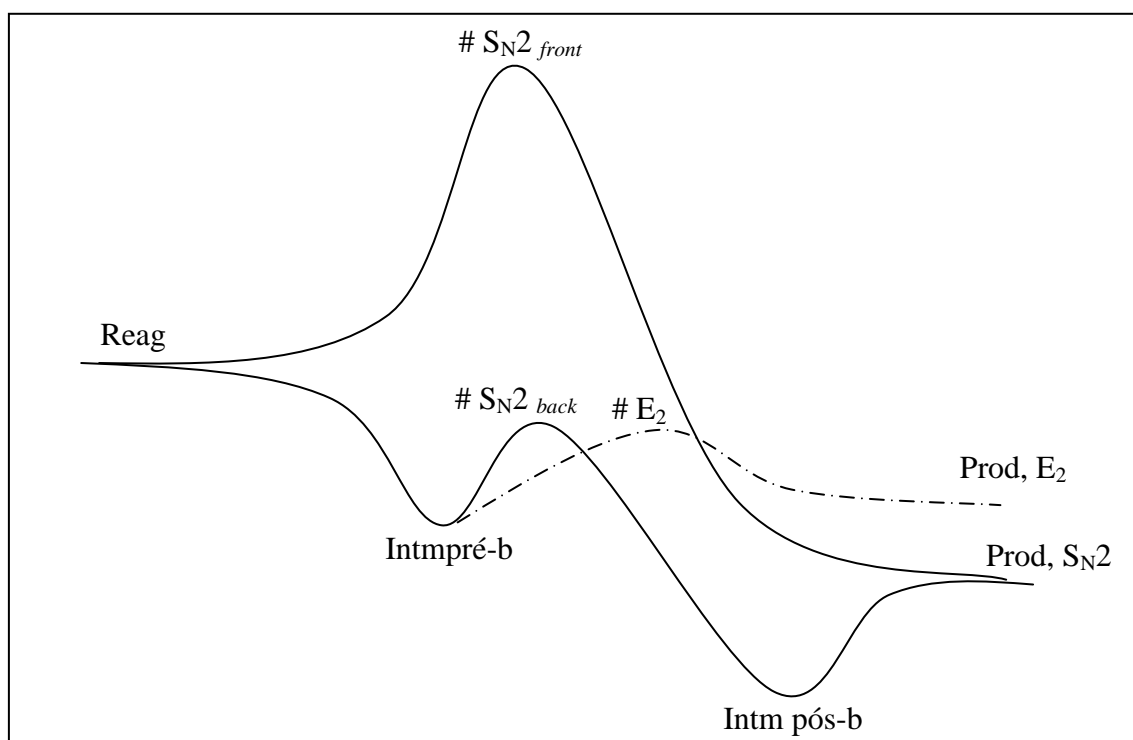


Figura 17. Representação ilustrativa dos pontos estacionários nas superfícies de energia potencial para $\text{S}_{\text{N}2_{\text{back}}}$ e $\text{S}_{\text{N}2_{\text{front}}}$ e E_2

Tabela 8. Comparação das energias relativas, em kcal/mol, das diferenças dos pontos estacionários para $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ nos níveis MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p)

ΔE	Energia Relativa	
	MP2/6-31+G(d)	B3LYP/6-31+G(d,p)
E_a^1	-15,18	-16,84
E^2	4,96	0,91
E_c^3	-54,29	-52,45
E_d^4	15,38	14,47

¹: Diferença de energia entre o intermediário pré-barreira e os reagentes isolados. Valores corrigidos por E_p e apresentados em kcal/mol;

²: Diferença de energia entre o ponto de sela e o intermediário pré-barreira. Valores corrigidos por E_p e apresentados em kcal/mol;

³: Diferença de energia entre o intermediário pós-barreira e o ponto de sela. Valores corrigidos por E_p e apresentados em kcal/mol;

⁴: Diferença de energia entre os produtos isolados e o intermediário pós-barreira. Valores corrigidos por E_p e apresentados em kcal/mol;

Pela Tabela 8, pode-se observar que os valores para as energias relativas (E_a , E_c e E_d) para os cálculos MP2 e B3LYP estão de bom acordo, apresentando uma diferença

entre eles de 1,66, 1,84 e 0,91 kcal/mol, respectivamente. A maior e significativa diferença entre os dados B3LYP e MP2 é observada para a energia relativa E° , onde o valor de 0,91 kcal/mol é obtido em nível B3LYP, enquanto que em nível MP2 a barreira é dada por 4,96 kcal/mol. As geometrias dos pontos de sela MP2 e B3LYP são bastante semelhantes. Essa diferença de energia de barreira sugere, entretanto, que as estruturas são diferentes. De fato, o movimento relativo à frequência imaginária do ponto de sela B3LYP não corresponde à vibração que representa a coordenada de reação para uma substituição (diferente do movimento relacionado à frequência imaginária observado na estrutura obtida em nível MP2). Destaca-se ainda que a inabilidade do funcional B3LYP em localizar um ponto de sela para a reação de substituição foi notada apenas para a reação mais simples, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, e para todas as outras reações, os pontos de sela foram localizados e bem caracterizados em nível B3LYP/6-31+G(d,p).

Os resultados obtidos para os parâmetros energéticos relacionados a reação de substituição $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow$ produtos são apresentados na Tabela 9. A proximidade dos resultados MP2/6-31+G(d) e CCSD(T)/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) permite que para os sistemas maiores o nível B3LYP/6-31+G(d,p) seja adotado para otimizações de geometria e cálculos de frequências vibracionais, reduzindo o custo computacional e corrigindo a energia eletrônica em nível CCSD(T), atingindo por fim a acurácia desejada.

Tabela 9. Energia relativa do ponto de sela em relação aos reagentes isolados para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$ nos níveis MP2, B3LYP e CCSD(T)

	MP2	B3LYP	CCSD(T) ^a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	-25,22	-19,56	-22,41

^aCálculos CCSD(T)/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p)

7.2) Aspectos geométricos de cada reação em cadeias alifáticas

Seguindo metodologia semelhante à descrita na seção anterior para a investigação da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow$ produtos, cálculos de otimizações de geometria e frequências vibracionais foram realizados para reagentes isolados, intermediários pré- e pós-barreira e pontos de sela nos caminhos $\text{S}_{\text{N}2_{\text{front}}}$ e $\text{S}_{\text{N}2_{\text{back}}}$ e E_2 , possíveis para $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow$ produtos, quando R=etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil e t-butil. Nesta

seção, o nível B3LYP/6-31+G(d,p) foi adotado para as otimizações e frequências e as energias eletrônicas foram refinadas em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p) a partir dos resultados obtidos pelo B3LYP, sendo, portanto, CCSD(T)/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p). As energias corrigidas pela energia de ponto zero dos pontos estacionários relativos aos reagentes foram calculadas e são apresentadas na Tabela 10, e essas diferenças de energia são ilustradas pela Figura 18. Essa figura é um corte ampliado da Figura 16 na região dos reagentes até o ponto de sela. Apesar de não estarem detalhados através da Figura 18 os valores de energia relativa do ponto de sela em relação aos reagentes (E_b) para a substituição *front* por conta do corte da Figura 16, a diferença ilustrada por E_b apresentado na Figura 18 também se refere a essa diferença de energia relativa para a substituição *front*.

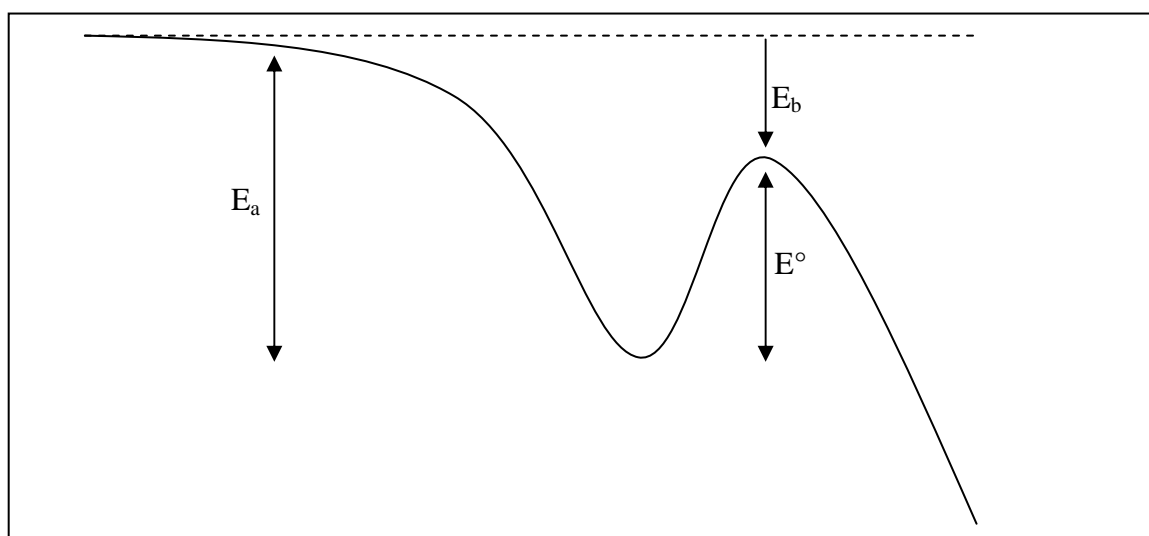


Figura 18. Representação ilustrativa para as diferenças de energia dos pontos estacionários numa determinada seção da superfície de energia potencial (dos reagentes até o ponto de sela)

Tabela 10. Energias Relativas corrigidas pela energia do ponto zero, em kcal/mol, para os pontos estacionários (reagentes isolados, intermediário pré-barreira e ponto de sela) de todas as reações comparadas nos níveis B3LYP/6-31+G(d,p) e CCSD(T)/6-31+G(d,p).

Reação	Pontos de Sela	Energias Relativas					
		E_a^1		E^{o2}		E_b^3	
		B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD(T)
<i>Cloreto de Metila</i>	S_{N2_front}	-	-	-	-	0,02	0,04
	$S_{N2_back}^4$	-16,84	-15,28	0,91	3,26	-17,75	-18,54
<i>Cloreto de Etila</i>	E_2	-	-	-0,97	4,21	-17,28	-21,64
	S_{N2_front}	-	-	-	-	13,39	21,58
	S_{N2_back}	-18,25	-17,43	1,31	4,99	-19,56	-22,41
<i>Cloreto de n-Propila</i>	E_2	-	-	-1,15	3,65	-17,56	-21,91
	S_{N2_front}	-	-	-	-	13,43	21,08
	S_{N2_back}	-18,71	-18,26	1,53	5,08	-20,24	-23,33
<i>Cloreto de isopropila</i>	E_2	-	-	0,42	6,50	-21,17	-26,68
	S_{N2_front}	-	-	-	-	14,58	22,33
	S_{N2_back}	-20,75	-20,19	5,32	9,87	-26,07	-30,06
<i>Cloreto de n-Butila</i>	E_2	-	-	-1,95	3,86	-16,81	-23,46
	S_{N2_front}	-	-	-	-	13,19	20,52
	S_{N2_back}	-18,77	-19,59	1,14	5,69	-19,91	-25,29
<i>Cloreto de sec-Butila</i>	E_{2_1}	-	-	-0,89	6,76	-18,79	-27,39
	E_{2_2}	-	-	-0,44	6,26	-19,24	-26,89
	S_{N2_back}	-19,68	-20,63	3,31	8,50	-22,99	-29,13
<i>Cloreto de t-Butila</i>	E_2	-	-	1,41	7,80	-23,97	-30,23
	S_{N2_front}	-	-	-	-	17,73	25,30
	S_{N2_back}	-22,56	-22,43	12,40	19,53	-34,95	-41,96

¹: Diferença de energia entre o intermediário pré-barreira e os reagentes isolados;

²: Diferença de energia entre o ponto de sela e o intermediário pré-barreira;

³: Diferença entre E_1 e E^o , que representa a diferença de energia da barreira do ponto de sela e os reagentes isolados;

⁴: Cálculos CCSD(T)/6-31+G(d,p)//MP2/6-31+G(d).

Analisando a Tabela 10, esses resultados mostram variações de energia relevantes à medida que a cadeia se prolonga para os níveis B3LYP e CCSD(T). Pode-se observar pela Tabela 10 que o nível CCSD(T) corrigiu os valores das energias relativas, eventualmente negativas, obtidas pelo nível B3LYP.

Pela Tabela 10, pode-se observar para cada reação a diferença obtida entre os níveis de B3LYP e CCSD(T). As energias relativas dos intermediários pré-barreira em relação aos reagentes apresentaram valores muito próximos entre os dois níveis, diferenças menores que 1 kcal/mol. Porém, a partir do intermediário pré-barreira em direção ao ponto de sela, essas diferenças de energias tornam-se mais significativas.

Para o cloreto de etila, a diferença de energia referente à altura da barreira central foi melhor descrita pelo nível CCSD(T), em que para a reação de eliminação, o valor da diferença de energia para o nível B3LYP gerou um resultado negativo, e através do cálculo pelo nível CCSD(T) observa-se uma melhoria para essa descrição,

corrigindo o valor negativo e apresentando um valor de altura da barreira satisfatório; já para a substituição *back*, o nível B3LYP apresentou uma diferença muito pequena para a barreira, e o nível CCSD(T) melhorou a barreira aumentando para quase 4 kcal/mol essa diferença de energia. A mesma correção para a reação de eliminação e melhor descrição da barreira central para substituição *back* foram observadas para as reações de cloreto de n-propila, cloreto de n-butila e cloreto sec-butila.

Apesar de os valores de energia relativa E° para o cloreto de isopropila e cloreto de t-butila não serem negativos para a reação de eliminação, também apresentaram melhores descrições para o nível CCSD(T) aumentando a altura da barreira central em 6,08 e 6,39 kcal/mol, respectivamente. E para a reação de substituição nucleofílica, houve um aumento de 4,55 e 7,13 kcal/mol, respectivamente, comparando a melhoria através do nível CCSD(T).

Para a substituição *front*, todas as reações apresentaram valores mais elevados (maiores que 7 kcal/mol) para o nível CCSD(T) em relação ao nível B3LYP.

Portanto, resultados B3LYP foram bons para geometrias e frequências, mas não foram suficientes para as energias, sendo necessárias as correções SP trazidas pelo CCSD(T). Pela Tabela 10, observa-se ainda que a energia de barreira para a substituição *front* é muito superior a de substituição *back*, tornando o caminho de reação para a substituição *back* preferencial em relação ao *front*.

O caminho preferencial em relação à substituição *back* e à eliminação de segunda ordem não foi muito bem observado a partir da Tabela 10, pois ambos apresentam valores relativamente próximos para as reações com exceção para o cloreto de t-butila em que a diferença foi de 11,73 kcal/mol. Entretanto, para detalhar melhor essa descrição, cálculos de coordenada de reação intrínseca (IRC) foram obtidos e discutidos mais adiante.

Para o cloreto de sec-butila, nenhuma geometria de ponto de sela foi localizada para o canal de substituição *front*. Porém, dois diferentes mecanismos para a eliminação de segunda ordem foram obtidos para tal reação. Na eliminação “E_1”, o nucleófilo abstrai o hidrogênio ligado ao carbono 1 da cadeia, e na eliminação “E_2”, o nucleófilo abstrai o hidrogênio que está ligado ao carbono 3. As geometrias dos pontos de sela para as eliminações “E_1” e “E_2” estão apresentadas na Figura 19.

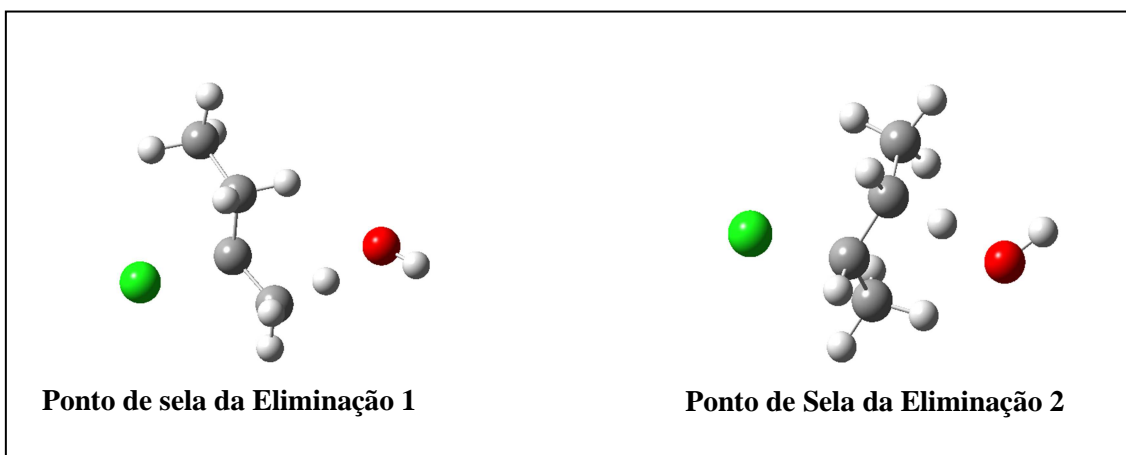


Figura 19. Geometrias otimizadas do ponto de sela do grupo radicalar sec-butila para as duas vias de eliminação calculadas em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

Nas Figuras 20, 21, 22 e 23, pode-se observar a representação gráfica dos resultados obtidos em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p) pela Tabela 10, mostrando as energias relativas de acordo com o aumento da cadeia lateral e a influência das ordens de substituições nos carbonos do sistema.

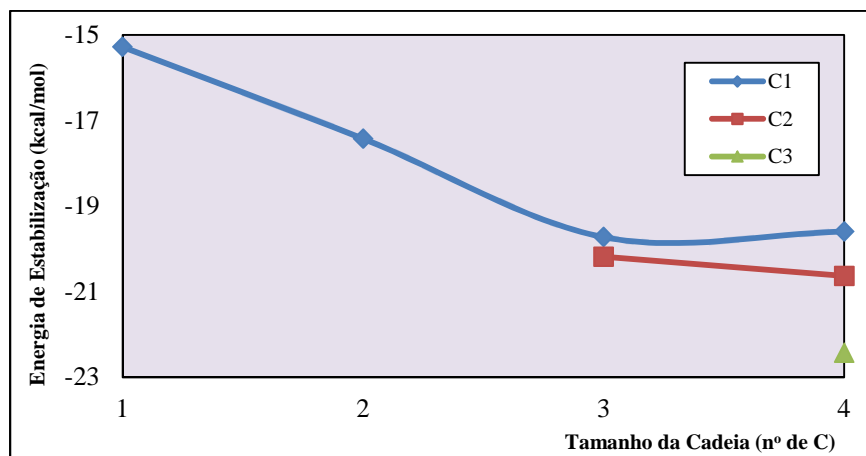


Figura 20. Diferença de energia de estabilização (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)

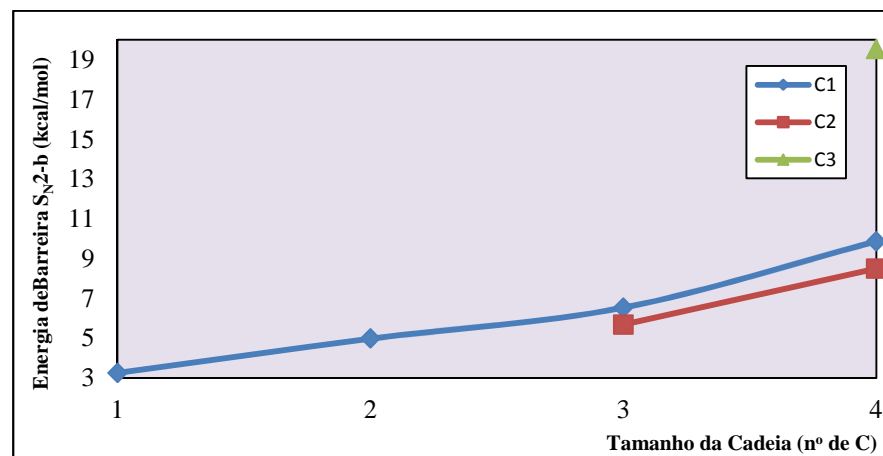


Figura 21. Diferença da barreira de energia para S_N2_{back} (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)

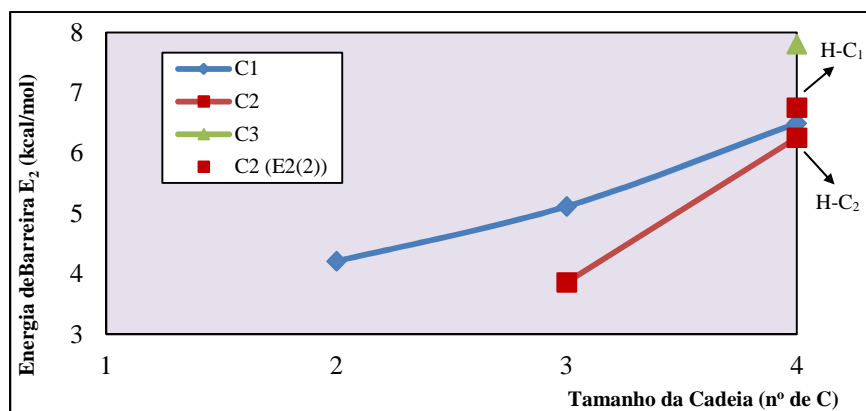


Figura 22. Diferença da barreira de energia para E_2 (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)

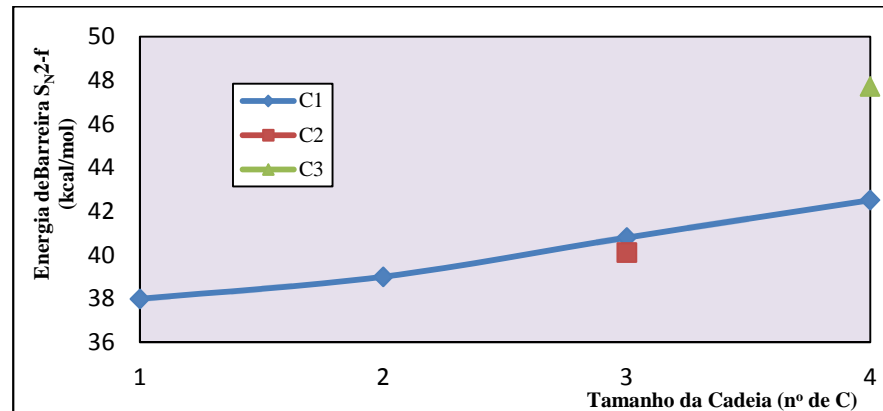


Figura 23. Diferença da barreira de energia para S_N2_{front} (kcal/mol) em relação ao tamanho da cadeia em nível CCSD(T)/6-31+G(d,p)

Pelas figuras acima, pode-se observar que à medida que a cadeia lateral aumenta para as reações que apresentam os grupos de saída ligados ao carbono primário, as barreiras também aumentam tanto para as reações de substituição nucleofílica *back* e *front* quanto para a reação de eliminação.

Para a reação do cloreto de t-butila, em que apresenta o carbono terciário, as barreiras são as mais elevadas devido ao impedimento estérico causado pelas metilas, gastando-se mais energia para o nucleófilo atacar a cadeia.

7.3) Coordenadas de reação intrínseca para as reações de substituição nucleofílica *back* (S_N2_{back}) e eliminação (E_2)

A Figura 24 apresenta os pontos de sela obtidos para as vias de S_N2_{back} e S_N2_{front} e E_2 de $RCl + OH^- \rightarrow ROH + Cl^-$ (R= Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-Butil e t-Butil). Pode-se observar que os pontos de sela para as reações de substituição *back* e eliminação apresentam semelhanças estruturais nas posições do grupo de saída e do nucleófilo.

Como já mencionado anteriormente, o cloreto de sec-butila apresentou duas geometrias para a via de eliminação, em que na eliminação “E_1”, o nucleófilo abstrai o hidrogênio ligado ao carbono 1 da cadeia, e na eliminação “E_2”, o nucleófilo abstrai o hidrogênio que está ligado ao carbono 3.

Para observar a competição do nucleófilo e do grupo de saída para a substituição *front*, e as suas cadeias carbônicas foram posicionadas horizontalmente.

A partir dessas geometrias otimizadas para o ponto de sela, cálculos de coordenada de reação intrínseca puderam ser realizados.

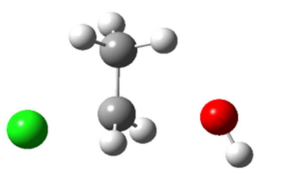
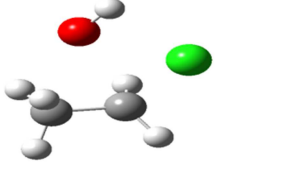
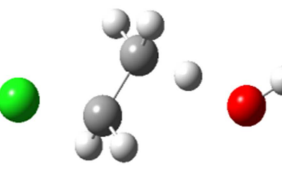
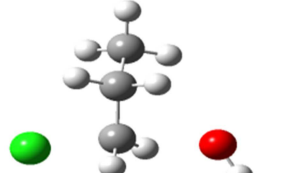
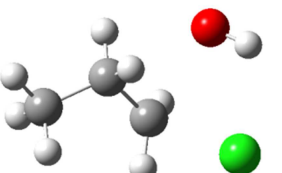
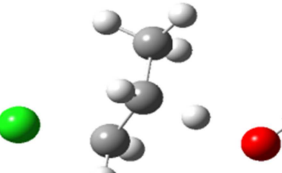
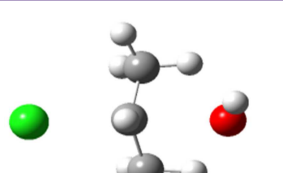
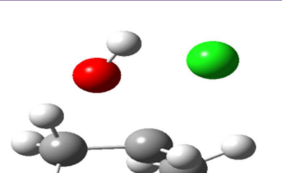
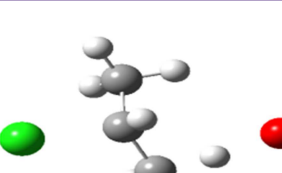
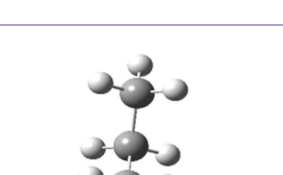
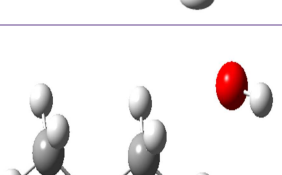
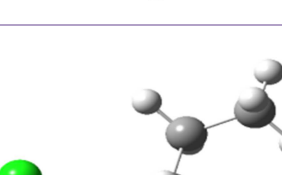
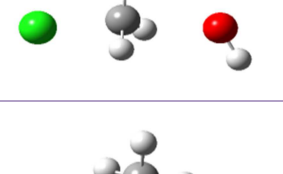
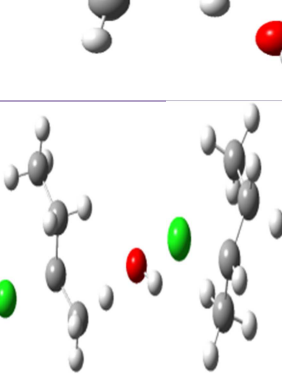
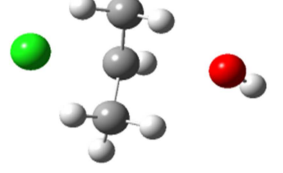
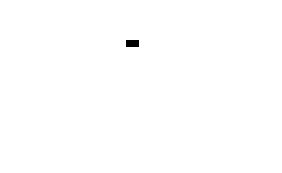
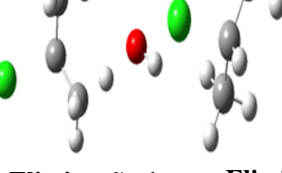
Reações	Geometrias Otimizadas		
	Substituição <i>back</i>	Substituição <i>front</i>	Eliminação
<i>Cloreto de Etila</i>			
<i>Cloreto de n-Propila</i>			
<i>Cloreto de isopropila</i>			
<i>Cloreto de n-Butila</i>			
<i>Cloreto de sec-Butila</i>		-	 Eliminação 1 Eliminação 2
<i>Cloreto de t-Butila</i>			

Figura 24. Geometrias otimizadas dos pontos de sela das reações $R_1Cl + OH^- \rightarrow R_1OH + Cl^-$ sendo (R_1 =Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-Butil e t-Butil) para as vias de substituição *back* e *front* e eliminação, calculadas em nível B3LYP/6-31+G(d,p).

A fim de descrever cada superfície de energia potencial para cada uma das reações, cálculos da coordenada de reação intrínseca foram realizados. Partindo das geometrias otimizadas dos estados de transição de cada reação, a coordenada de reação intrínseca (IRC) foi calculada. Para cada reação, o máximo de 200 pontos foi considerado para a região positiva da IRC (região dos produtos, levando o ponto de sela ao intermediário pós-barreira) e o máximo de 100 pontos foi considerado para a região negativa da IRC. Esses máximos garantiram que alguns cálculos fossem estendidos até a localização dos intermediários pré- e pós-barreira. Eventualmente, problemas de convergência no procedimento SCF foram observados ou um número máximo de ciclos de otimização de geometrias (o número máximo de ciclos de otimização foi 200) foi atingido sem que um ponto estacionário fosse localizado e o cálculo IRC era finalizado antes de chegar exatamente na estrutura do intermediário pré- ou pós-barreira, ainda que os dados da Tabela 11 sugiram que todas as IRCs chegaram bem próximo as geometrias dos intermediários pré-barreira.

As geometrias do intermediário pré-barreira foram tratadas similarmente tanto para a reação de substituição nucleofílica *back* de segunda ordem quanto para a reação de eliminação de ordem 2. A partir da geometria otimizada anteriormente pelos cálculos B3LYP/6-31+G(d,p) para os intermediários pré-barreira de cada reação, pode-se, finalmente, comparar com as geometrias obtidas pelos cálculos de IRC para cada reação. Essa diferença de energia é apresentada na Tabela 11, comprovando-se que os intermediários otimizados anteriormente estão em comum acordo com os obtidos pelos cálculos da IRC.

Tabela 11. Diferenças de energias, em kcal/mol, entre os intermediários pré-barreira obtidos pela IRC, nas reações de substituição *back* e eliminação, calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p) e o intermediário isolado otimizado calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

Reações	ΔSub	$\Delta Elim$
<i>Cloreto de Etila</i>	0,00011	0,00012
<i>Cloreto de n-Propila</i>	0,00845	0,00004
<i>Cloreto de isopropila</i>	0,0	0,00001
<i>Cloreto de n-Butila</i>	0,02052	0,11903
<i>Cloreto de sec-Butila</i>	0,05127	0,00001
		1,02748
<i>Cloreto de t-Butila</i>	0,01942	0,00026

Pode-se observar que a diferença de energia entre os intermediários é pequena, portanto a partir desses valores pode-se comprovar que os intermediários pré-barreira para a reação S_N2 e para a reação E_2 apresentam mesma estrutura. Portanto, as estruturas desses intermediários estão de acordo com o obtido anteriormente por cálculos de otimizações em nível B3LYP/6-31+G(d,p). Apesar de o intermediário do cloreto de sec-butila de eliminação 2 apresentar uma variação de energia maior que 1 kcal/mol, mesmo assim apresenta um bom resultado a ser considerado como mesmas geometrias para ambos canais reacionais.

Nas Figuras 25, 26, 27, 28, 29 e 30, pode-se observar a diferença da superfície de energia potencial a partir de cálculos de coordenada de reação intrínseca para cada reação em seus diferentes canais reacionais, comparando o perfil da substituição *back* e eliminação.

Para as reações com cloreto de etila, cloreto de n-propila e cloreto de n-butila, ou seja, para as reações que contenham o halogênio ligado ao carbono primário, os pontos de sela estão muito próximos, sendo difícil distinguir a diferença entre ambos os caminhos pela da coordenada de reação. Ao longo da coordenada de reação ($\approx 0,5$), os canais começam a se diferenciar e o cruzamento entre eles é observado com uma coordenada de reação menor que 4.

Em relação às reações para o cloreto de isopropila e cloreto de sec-butila, os pontos de sela para a via de substituição nucleofílica são levemente superiores aos pontos de sela para os canais de eliminação, e os cruzamentos entre ambos os canais de reação são definidos para coordenada de reação menor que 4.

As reações de eliminação para o cloreto de sec-butila apresentam superfícies de energia potencial muito similares. Mesmo encontrando caminhos de reação relativamente iguais, a via de eliminação 2 apresenta menor energia em direção ao intermediário pós-barreira, sendo o canal preferencial para a reação de eliminação.

A reação para o cloreto de t-butila apresentou a maior diferenciação para os canais competitivos de reação, em que os estados de transição foram localizados em pontos bem distintos. O cruzamento para os dois canais competitivos foi um pouco maior em relação às outras reações, mas manteve o mesmo perfil da superfície de energia potencial que as demais reações.

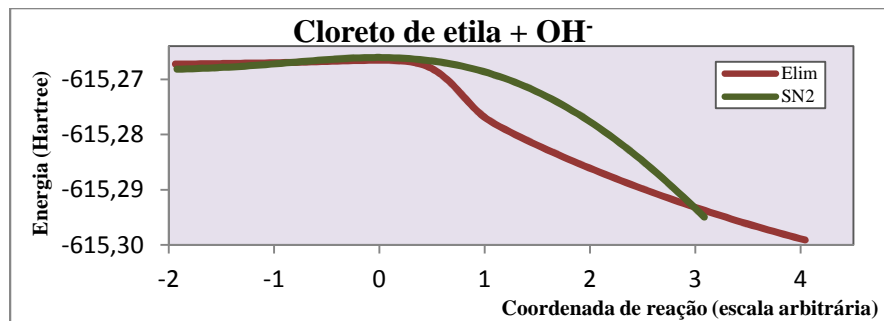


Figura 25. IRC para a reação de cloreto de etila + $\text{OH}^- \rightarrow$ produtos para a via $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e eliminação de ordem 2 (E_2)

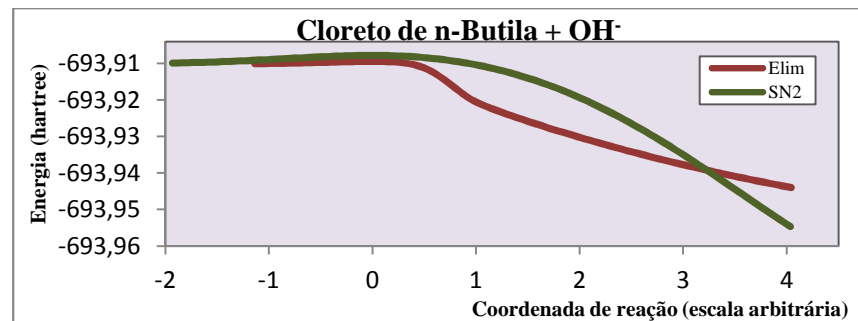


Figura 28. IRC para a reação de cloreto de n-butila + $\text{OH}^- \rightarrow$ produtos para a via $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e eliminação de ordem 2 (E_2)

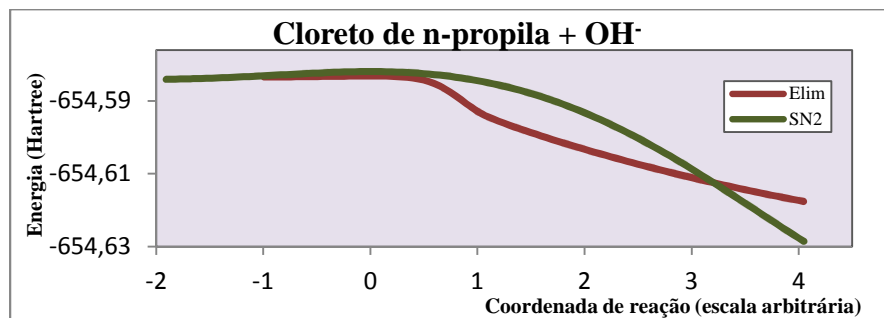


Figura 26. IRC para a reação de cloreto de n-propila + $\text{OH}^- \rightarrow$ produtos para a via $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e eliminação de ordem 2 (E_2)

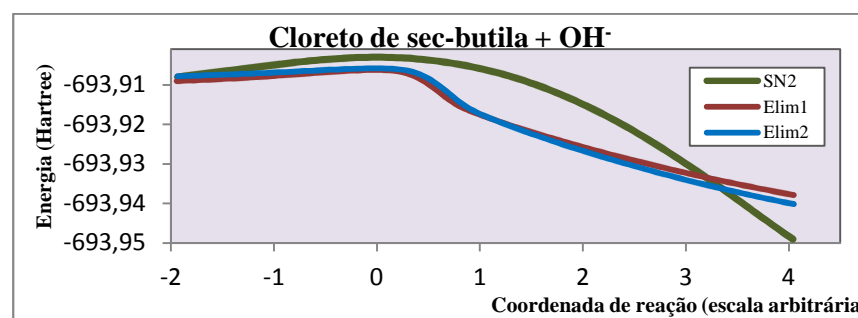


Figura 29. IRC para a reação de cloreto de sec-butila + $\text{OH}^- \rightarrow$ produtos para a via $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e para os dois caminhos de eliminação de ordem 2 (E_2)

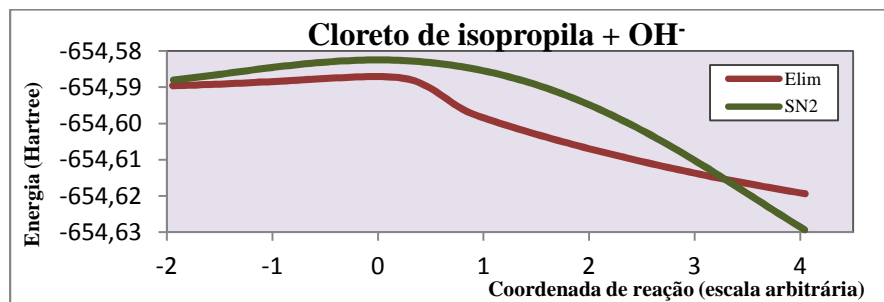


Figura 27. IRC para a reação de cloreto de isopropila + $\text{OH}^- \rightarrow$ produtos para a via $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e eliminação de ordem 2 (E_2)

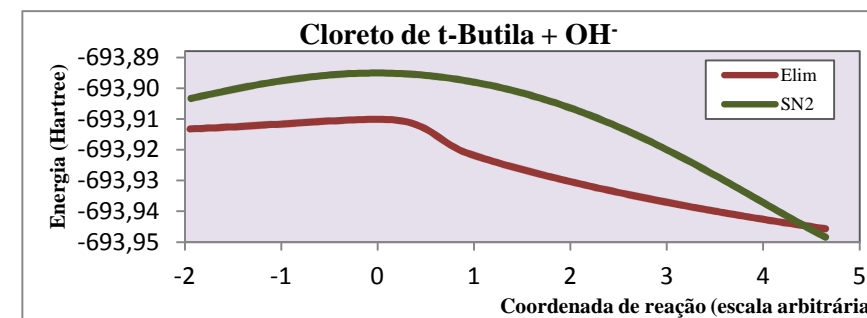


Figura 30. IRC para a reação de cloreto de t-butila + $\text{OH}^- \rightarrow$ produtos para a via $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{back}}$ e eliminação de ordem 2 (E_2)

A partir das Figuras 25, 26, 27, 28, 29 e 30, pode-se observar que para todas as reações, partindo de um ponto de vista cinético, a via de eliminação apresenta menor energia em relação à via de substituição, ou seja, cineticamente o canal preferencial é o de eliminação, entretanto, a reação de substituição nucleofílica apresenta os produtos de menor energia, sendo este o canal termodinamicamente preferido para as reações $RCl + OH^- \rightarrow ROH + Cl^-$ sendo (R=etil, n-propil, i-propil, n-butil, sec-butil e t-butil).

7.4) Análise do caráter *loose* dos estados de transição nas reações de substituição

As estruturas dos intermediários representam, em todos os níveis de cálculo, conformações fracamente ligadas e com baixa rigidez (caráter *loose*), nas quais os fragmentos neutros interagem à distância com os íons correspondentes. Ainda que fracamente ligados, esses pontos estacionários são caracterizados como mínimos nessa superfície de energia potencial com base nos valores de frequências vibracionais. O mesmo caráter *loose* deve ser observado no ponto de sela, sendo que as frequências vibracionais confirmam tal caracterização a este ponto estacionário.

O caráter *loose* é definido pela magnitude da barreira central do estado de transição [SHAIK *et al.*, 1988], portanto quanto maior a amplitude da barreira do estado de transição, menor a porcentagem *looseness* em que o caminho de reação partindo do intermediário pré-barreira passando pelo ponto de sela, as ligações encontram-se fortemente atraídas, sendo um sistema reacional com um controle mais rígido. Valores percentuais baixos para o *looseness* definem uma deformação menor da barreira central, com baixa rigidez.

A fim de calcular o caráter *loose* para a reação $CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$, é preciso observar o valor percentual do afastamento da ligação C-Cl, para então formar os produtos, representado pela equação (52), e o mesmo é feito no sentido reverso, para os reagentes, observando o alongamento da ligação C-O, obtido pela equação (53).

$$\%C_x = 100 \frac{(d_{CX}^{\#} - d_{CX}^{\circ})}{d_{CX}^{\circ}} \quad (52)$$

$$\%C_Y = 100 \frac{(d_{CY}^{\#} - d_{CY}^{\circ})}{d_{CY}^{\circ}} \quad (53)$$

sendo, $d_{CX}^{\#}$: distância entre o carbono e o cloro no estado de transição,

d_{CX}° : distância entre o carbono e o cloro na molécula cloreto de metila,

$d_{CY}^{\#}$: distância entre o carbono e o oxigênio no estado de transição,

d_{CY}° : distância entre o carbono e o oxigênio na molécula do metanol.

E finalmente, o caráter *loose* é calculado com a soma dos valores das equações (52 e 53):

$$\%looseness = \%C_X + \%C_Y \quad (54)$$

cujos valores das expressões acima são apresentados na Tabela 12:

Assim como para a reação mais simples, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, o caráter *loose* também foi calculado para as demais reações análogas, a fim de se observar como o aumento da cadeia influencia na magnitude da barreira central. A Figura 31 representa o esquema da caracterização de X e Y apresentados na Tabela 12.

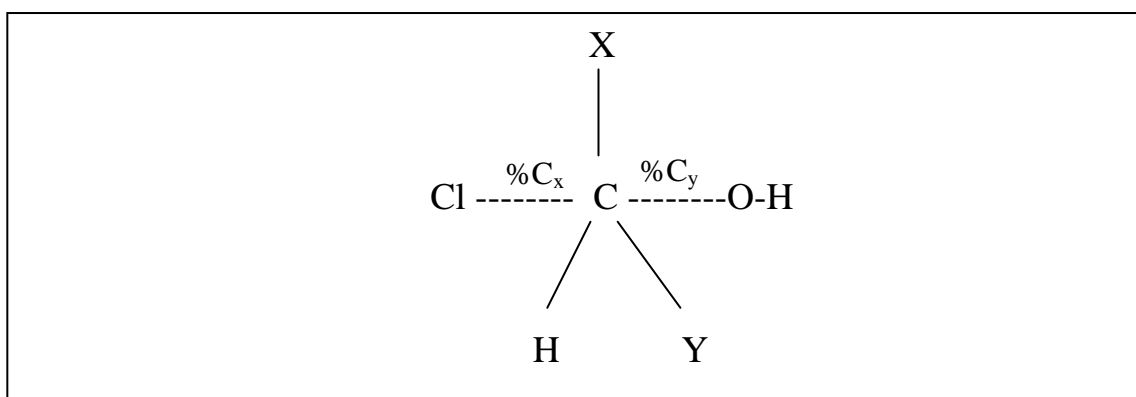


Figura 31. Representação estrutural indicando o aumento da cadeia para a obtenção do caráter *loose*

Como a representação para o caráter *loose* foi feita pela substituição de somente dois ligantes da cadeia carbônica, o cloreto de t-butila não está incluso nessa observação por que o hidrogênio ligado ao carbono mostrado pela Figura 31 está fixo. Já que a via

de substituição nucleofílica *front* para o cloreto de sec-butila não foi encontrado, foi somente obtido a porcentagem *looseness* para a substituição *back*.

Tabela 12. Valores percentuais para a obtenção do caráter *loose*, para a reação mais simples, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, e seus respectivos análogos, para as vias de substituição nucleofílica *back* e *front*, calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

Grupos radicalares	X	Y	%C _{Xb}	%C _{Yb}	%C _{Xf}	%C _{Yf}	%L _b ²	%L _f ³
Metila	H	H	15,23 ¹	53,89 ¹	30,52	57,69	69,12	88,22
Etila	CH ₃	H	17,21	66,50	18,61	80,89	83,71	99,49
n-Propila	CH ₃ CH ₂	H	17,24	66,82	34,10	65,10	84,06	99,19
Isopropila	CH ₃ CH ₂	CH ₃	23,33	65,89	32,90	74,00	89,22	106,90
n-Butila	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	17,13	66,64	33,99	64,82	83,77	98,81
sec-Butila	CH ₃ CH ₂	CH ₃	22,56	70,49	-	-	93,05	-

¹: Cálculos em nível MP2/6-31+G(d)

²: Porcentagem referente ao caráter *loose* da reação S_N2_{back}

³: Porcentagem referente ao caráter *loose* da reação S_N2_{front}

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Para a caracterização dos pontos estacionários e a fim de se descrever a superfície de energia potencial para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, o método MP2 se mostrou bastante satisfatório.

Na análise termodinâmica, a variação de entalpia, na temperatura de 298K, resultou no valor $\Delta H^{298\text{K}} = -49,5$ kcal/mol apresentando um excelente resultado comparado ao valor experimental, $\Delta H^{298\text{K}} = -50$ kcal/mol [STULL *et al*, 1969; OLMSTREAD & BRAUMAN, 1977; HENCHAMN *et al*, 1983; BOHME & RAKSIT, 1984]. O comportamento entrópico apresentou variações pouco distintas ao longo do caminho de reação, exceto na região do ponto de sela, e a variação da energia livre de Gibbs apresentou o mesmo perfil entálpico.

Com os dados de propriedades moleculares, foi possível determinar a constante de velocidade da reação apresentando o valor de $1,41 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 298,15K, em excelente acordo com o dado experimental: $1,3 - 1,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [OLMSTREAD & BRAUMAN, 1977]. As constantes de velocidade globais apresentam comportamento não-Arrhenius, diminuindo conforme a temperatura aumenta.

A aplicação da teoria de estado de transição se mostrou satisfatoriamente aplicada a essa reação, sendo, portanto, uma base adequada para entendimento da dinâmica da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$.

Os pontos estacionários calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p) para as reações, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^-$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Cl} + \text{OH}^-$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl} + \text{OH}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl} + \text{OH}^-$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{OH}^-$ e $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{OH}^-$, após cálculos *single-point* em nível CCSD(T)/631+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) se mostraram de acordo com os resultados do cálculo MP2/6-31+G(d), mostrando que os análogos alifáticos seguem a mesma tendência da superfície de energia potencial da reação mais simples $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^-$.

Conforme a cadeia lateral aumentava, notavam-se outros canais competitivos como eliminação de segunda ordem, E_2 , e o ataque do eletrófilo pela frente do nucleófilo, $S_{N2_{front}}$. A exceção é observada para o caso especial do cloreto de sec-butila, que não apresentou nenhuma conformação para $S_{N2_{front}}$, mas que mostrou dois caminhos distintos para a reação de eliminação. Em geral, a diferença de energia dos pontos de sela em relação aos reagentes isolados mostra pequena dependência com o aumento da cadeia lateral linear.

As reações de substituição nucleofílica *back*, $S_{N2_{back}}$, e as reações de eliminação, E_2 , apresentaram os perfis de superfície de energia potencial próximo ou levemente diferentes na região do ponto de sela (exceto pela a reação de cloreto de t-butila). Os canais de eliminação são aqueles cineticamente favorecidos, entretanto, o canal termodinamicamente preferencial para todas as reações foi o de substituição nucleofílica.

Finalmente, cálculos de dinâmica *ab initio* poderão no futuro ser realizados para esclarecer pontos particulares deste mecanismo que os cálculos de dinâmica direta não puderam resolver, por exemplo, como se dá o fluxo de trajetórias após a região do ponto de sela.

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WALDEN, P. *Ber.* 1893, 26, 210.

GLUKHOVTSEV, M. N.; PROSS, A.; RADOM, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2024.

GLUKHOVTSEV, M. N.; PROSS, A.; RADOM, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 6273.

PARTHIBAN, S.; DE OLIVEIRA, G.; MARTIN, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 895.

LAERDAHL, J. K.; UGGERUD, E. *Int. Journal of Mass Spectrometry* 2002, 214, 277.

STEINFELD, J. I.; FRANCISCO J. S.; HASE, W. L. **Chemical Kinetics and Dynamics**. 2nd.ed. Editora Prentice Hall, 1998.

GRONERT, S.; DEPUY, C. H.; BIERBAUM, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4009.

O'HAIR, R. A. J.; DAVICO, G. E.; HACALOGLU, J.; DANG, T. T.; DEPUY, C. H.; BIERBAUM, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3609.

DEPUY, C. H.; GRONERT, S.; MULLIN, A.; BIERBAUM, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8650.

DEWAR, M. J.; YUAN, Y. -C. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2088.

GRONERT, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 652.

CHUNG, D. S.; KIM, C. K.; LEE, B. -S.; LEE, I. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 9097.

WLADKOWSKI, B. D.; BRAUMAN, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10643

BICKELHAUPT, F. M.; BAERENDS, E. J.; NIBBERING, N. M. M.; ZIEGLER, T. J. *Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9160.

BICKELHAUPT, F. M. *J. Comput. Chem.* 1999, 20, 114.

FLORES, A.E.; GRONERT, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 2627.

GRONERT, S.; FONG, L.-M. *Int. J. Mass Spectrom.* 1999, 192, 185.

GRONERT, S. *Chem. Rev.* 2001, 101, 329.

GRONERT, S.; PRATT, L.M.; MOGALI, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 3081.

DAVICO, G. E. *Org. Lett.* 1999, 1, 1675.

MORRIS, R. A.; VIGGIANO, A. A.; MILLER, T. M.; SEELEY, J. V.; ARNOLD, S. T.; PAULSON, J. F.; VAN DOREN, J. M. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 10641.

STANEKE, P. O.; GROOTHUIS, G.; INGEMANN, S.; NIBBERING, N. M. M. *J. Phys. Org. Chem.* 1996, 9, 471.

SASTRY, G. N.; SHAIK, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 2131

BAKKEN, V.; DANOVICH, D.; SHAIK, S.; SCHLEGEL, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 130.

BORISOV, Y. A.; ARCIA, E. E.; MIELKE, S. L.; GARRETT, B. C.; DUNNING JR., T. H. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 7724.

INGOLD, C.K. **Structure and Mechanism in Organic Chemistry.** 2.ed. Cornell University Press, 1953.

HUGHES, E.D. *Trans. Faraday Soc.* 1941, 37, 603.

OHTA, K.; MOROKUMA, K. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 5845.

EVANSECK, J. D.; BLAKE, J. F.; JORGENSEN, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2349.

GONZALES, J. M.; COX, R. S.; BROWN, S. T.; ALLEN, W. D.; SCHAEFER, H. F. *J. Phys. Chem. A.* 2001, 105, 11327.

RE, S.; MOROKUMA, K. *J. Phys Chem.* 2001, 105, 7185.

STULL, R.; WESTRUM, E. F. Jr; SINKE, G. C. **The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds.** Wiley, 1969.

OLMSTEAD, W. N.; BRAUMAN, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4219.

HENCHMAN, M.; PAULSON, J. F.; HIERL, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5509

BOHME, D. K.; RAKSIT, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3447.

YAMDAGNI, R.; KEBARLE, P. *Ibid.* 1971,93, 7139.

LARSON, J. W.; MCMAHON, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1984,106, 517.

SEN SHARMA, D. K.; KEBARLE, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 19.

CALDWELL, G.; MAGNERA, T.F.; KEBARLE, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 959.

MAGNERA, T. F.; KEBARLE, P. **Ionic Processes in the Gas Phase**. Reidel, 1984.

GRIMSRUD, E. P.; CHOWDHURY, S.; KEBARLE, P. *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 1059.

SHARMA, R. B.; SENSHARMA, D. K.; HIRAOKA, K.; KEBARLE, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3747.

CHO, Y. J.; VANDE LINDE, S. R.; ZHU, L.; HASE, W. L. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8275.

HASE, W. L.; CHO, Y. J. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 8626.

HASE, W. L. *Science* 1994, 266, 998.

PESLHERBE, G.H.; WANG, H.; HASE, W.L. *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 5626.

PESLHERBE, G.H.; WANG, H.; HASE, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2257.

VANDE LINDE, S.R.; HASE, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1989,111, 2349.

VANDE LINDE, S. R.; HASE, W. L. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 2778.

WANG, H.; PESLHERBE, G.H.; HASE, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9644.

WANG, H.; HASE, W.L. *Chem. Phys.* 1996, 212, 247.

WANG, H.; HASE, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3093.

GRONERT, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6041.

GONZALEZ-LAFONT, A.; TRUONG, T.N.; TRUHLAR, D. G. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4618.

ZHAO, X. G.; LU, D. -H.; LIU, Y.-P.; LYNCH, G. C.; TRUHLAR, D. G. *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 6369.

VAN DER WEL, H.; NIBBERING, N. M. M.; SHELDON, J. C.; HAYES, R. N.; BOWIE, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3609.

CLARY, D. C.; PALMA, J. *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 575.

CRAIG, S.L.; BRAUMAN, J.I. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 4745.

SEELY, J. V.; MORRIS, R. A.; VIGGIANO, A. A. *J. Phys. Chem. A* 1997, *101*, 4598.

HERNANDEZ, M. I.; CAMPOS-MARTINEZ, J.; VILLARREAL, P.; SCHMATZ, S.; CLARY, D. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, *1*, 1197.

LI, G.; HASE, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 7124.

SCHMATZ, S.; CLARY, D. C. *J. Chem. Phys.* 1999, *110*, 9483.

SUN, L.; HASE, W. L.; SONG, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 5753.

BOGDANOV, B.; MCMAHON, T. B. *Int. J. Mass. Spectrom.* 2005, *241*, 205.

KATO, S.; HACALOGLU, J.; DAVICO, G. E.; DEPUY, C. H.; BIERBAUM, V. M. *J. Phys. Chem. A* 2004, *108*, 9887.

TACHIKAWA, H.; IGARASHI, M. *Chemical Physics* 2006, *324*, 639

IGARASHI, M.; TACHIKAWA, H. *Int. J. Mass Spectrom.* 1998, *181*, 151.

TACHIKAWA, H.; IGARASHI, M. *Chem. Phys. Lett.* 1999, *303*, 81.

TACHIKAWA, H. *J. Phys. Chem. A* 2000, *104*, 497.

TACHIKAWA, H. *J. Phys. Chem. A* 2001, *105*, 1260.

TACHIKAWA, H.; IGARASHI, M.; ISHIBASHI, T. *J. Phys. Chem. A* 2002, *106*, 10977.

SHAIK, S. S.; PROSS, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, *104*, 2708.

CARRION, F.; DEWAR, M. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, *106*, 3531.

CHANDRASEKHAR, J.; SMITH, S. F.; JORGENSEN, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, *107*, 154.

MITCHELL, D. J.; SCHLEGEL, H. B.; SHAIK, S. S.; WOLFE, S. *Can. J. Chem.* 1985, *63*, 1642.

MERKEL, A.; HAVLAS, Z.; ZAHRADNIK, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 8355.

SAND, P.; BERGMAN, J.; LINDHOLM, E. *J. Phys. Chem.* 1988, *92*, 2039.

VETTER, R.; ZULICKE, L. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 1988, *170*, 85.

TUCKER, S. C.; TRUHLAR, D. G. *J. Phys. Chem.* 1989, *93*, 8138.

URBAN, M.; DIERCKSEN, G. H. F.; CERNUSAK, I.; HAVLAS, Z. *Chem. Phys. Lett.* 1989, *159*, 153.

SHI, Z.; BOYD, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 6789.

TUCKER, S. C.; TRUHLAR, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 3338.

BACH, R. D.; BADGER, R. C.; LANG, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101*, 2845.

PROSS, A.; SHAIK, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, *104*, 187.

MINATO, T.; YAMABE, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, *107*, 4621.

MINATO, T.; YAMABE, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 4586.

DEWAR, M. J. S.; YUAN, Y. -C. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 2095.

CRAM, D. J.; GREENE, F. D.; DEPUY, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, *78*, 790.

BUNNETT, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1962, *1*, 225.

DEPUY, C. H.; THURN, R. D.; MORRIS, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, *84*, 1314.

BANTHORPE, D. V.; HUGHES, E. D. **Reaction Mechanism in Organic Chemistry** Elsevier, Vol. 2, 1963.

BUNTON, C. A. **Nucleophilic Substitution at Saturated Carbon Atom** Elsevier, 1963.

CORDES, E. H.; JENCKS, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, *85*, 2843.

BARTSCH, R. A.; BUNNETT, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, *90*, 408.

PEARSON, R. G.; SOBEL, H.; SONGSTAD, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, *90*, 319.

INGOLD, C. K. **Structure und Mechanism in Organic Chemistry** 2nd ed., Cornell University Press, 1969

PARKER, A. J. *Chem. Rev.* 1969, *69*, 1.

BELTRAME, P.; BIALE, G.; LLOYD, D. J.; PARKER, A. J.; RUANE, M.; WINSTEIN, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, *94*, 2240.

PARKER, A. J.; RUANE, M.; PALMER, D. A.; WINSTEIN, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, *94*, 2228.

SICHER, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, *11*, 200.

WOLFE, S. *Acc. Chem. Res.* 1972, *5*, 102.

SAUNDERS, W. H. Jr.; COCKERILL, A. F. **Mechanism of Elimination Reactions** Wiley, 1973.

HARRIS, J. M. *Prog. Phys. Org. Chem.* 1974, 11, 89.

BARTSCH, R. A. *Acc. Chem. Res.* 1975, 8, 128.

SAUNDERS, W. H., Jr. *Acc. Chem. Res.* 1976, 8, 19.

BENTLEY, T. W.; SCHLEYER, P. V. R. *Adv. Phys. Org. Chem.* 1977, 14, 1.

BACIOCCHI, E. *Acc. Chem. Res.* 1979, 12, 430.

BARTSCH, R. A.; ZAVADA, J. *Chem. Rev.* 1980, 80, 454.

LIEDER, C. A.; BRAUMAN, J. I. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1975, 16, 307.

FAIGLE, J. F. G.; ISOLANI, P. C.; RIVEROS, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2049.

NOEST, A. J.; NIBBERING, N. M. M. *Adv. Mass Spectrom.* 1980, 8, 227.

BARTMESS, J. E.; HAYS, R. L.; KHATRI, H. N.; MISRA, R. N.; WILSON, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4746.

DEPUY, C. H.; BIERBAUM, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5034.

KING, G. K.; MARICQ, M. M.; BIERBAUM, V. M.; DEPUY, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 7133.

DEPUY, C. H.; BEEDLE, E. C.; BIERBAUM, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6483.

DE KONING, L. J.; NIBBERING, N. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1715.

LUM, R. C.; GRABOWSKI, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8568.

JONES, M. E.; ELLISON, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1645.

MUELLER, M. **Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations.** Kluwer, 2002.

CRAMER, C. J. **Essential of Computational Chemistry.** 2^a. ed. Wiley, 2004.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry,** Wiley, 1999.

ALCÁCER, L. **Introdução a Química Quântica Computacional.** 1^a. ed. Coleção Ensino da Ciência e da Tecnologia. IST Pres. 2007.

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. P. *Phys Rev.* 1934, 46, 618.

CIZEK, J. *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 4256.

YOUNG, D. C. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.** Wiley, 2001.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.

LEVY, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1979, 76, 6062.

LEVY, M. *Phys. Rev. A* 1982, 26, 1200.

LIEB, E. H., SHIMONY, A., FESHBACH, H. **Physics as Natural Philosophy** MIT Press Cambridge, 1982.

KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12974.

FUKUI, K. *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 4161.

Gaussian03, Revision B.04. FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., MONTGOMERY JR., J. A., VREVEN, T., KUDIN, K. N., BURANT, J. C., MILLAM, J. M., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., BARONE, V., MENUCCI, 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., GOMPERS, 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. AND POPLE, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

VENKATESWARLU, P.; GORDY, W. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1200.

DUNCAN, J. L.; MCKEAN, D. C.; MALLINSON, P. D.; MCCULLOCH, R. D. *J. Mol. Spectrosc.* 1973, 46, 232.

CHASE, M. W. Jr.; DAVIES, C. A.; DOWNEY, J. R. Jr.; FRURIP, D. J.; MCDONALD, R. A.; SYVERUD, A. N. **JANAF Thermochemical Tables**, 3rd ed. National Bureau of Standards, 1985.

NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 15b, August 2011, Editor: Russell D. Johnson III, disponível em cccbbdb.nist.gov/

DICKSON, A. D.; MILLS, I. M.; CRAWFORD JR, B. *J. Chem. Phys.* 1957, 27, 445.

OLIVEIRA, R. C. de M.; BAUERFELDT, G. F. *Int. J. Quantum Chem.* 2012, 112, 3132.

SHAIK, S. S.; SCHLEGEL, H. B.; WOLFE, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1322.

ANEXO

Anexo A. Demonstração da obtenção da constante de velocidade global da reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, considerando as leis de velocidade.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{ClCH}_3 - \text{OH}] &= k_1[\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] - k_{-1}[\text{ClCH}_3 - \text{OH}] - \\ & k_2[\text{ClCH}_3 - \text{OH}] + k_{-2}[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] = 0 \\ k_1[\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] + k_{-2}[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] &= (k_{-1} + k_2)[\text{ClCH}_3 - \text{OH}] \quad (55) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] &= k_2[\text{ClCH}_3 - \text{OH}] - k_{-2}[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] - \\ & k_3[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] = 0 \\ (k_{-2} + k_3)[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] &= k_2[\text{ClCH}_3 - \text{OH}] \quad (56) \end{aligned}$$

(2) \rightarrow (1)

$$k_1[\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] + k_{-2}[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] = \frac{(k_{-1} + k_2)(k_{-2} + k_3)}{k_2}[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}]$$

$$k_1[\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] = \left(\frac{(k_{-1} + k_2)(k_{-2} + k_3)}{k_2} - k_{-2} \right) [\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}]$$

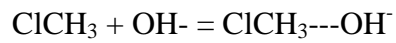
$$[\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] = \left(\frac{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2k_3}{k_1k_2} \right) [\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] \quad (57)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{produtos}] = k_3[\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH}] = \left(\frac{k_1k_2k_3}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2k_3} \right) [\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] \quad (58)$$

Supondo: $k_{-1}k_{-2} \ll (k_{-1}k_3 + k_2k_3)$

$$\frac{d}{dt}[\text{produtos}] = \left(\frac{k_1k_2k_3}{k_{-1}k_3 + k_2k_3} \right) [\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] = \left(\frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} \right) [\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] \quad (59)$$

A razão $\frac{k_1}{k_{-1}}$ é a constante de equilíbrio para a etapa:



Assim:

$$\frac{d}{dt}[\text{produtos}] = \left(\frac{K_e k_{-1} k_2}{k_{-1} + k_2} \right) [\text{ClCH}_3][\text{OH}^-] \quad (60)$$

ANEXO

Anexo B. Matrizes-z de todas as geometrias das moléculas, pontos de sela, intermediários pré- e pós-barreira para as reações de substituição nucleofílica de segunda ordem ($S_{N2\ back}$ e $S_{N2\ front}$) e eliminação de segunda ordem (E_2), calculados em nível MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p) presentes no trabalho

- Cloreto de metila, calculado em nível MP2/6-31+G(d)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	2	A2	3	D1	0
Cl	1	B4	2	A3	3	D2	0
B1	1,088			B4	1,780	A3	108,848
B2	1,088			A1	110,087	D1	121,543
B3	1,088			A2	110,087	D2	-119,229

- Metanol, calculado em nível MP2/6-31+G(d)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	2	A2	3	D1	0
O	1	B4	2	A3	3	D2	0
H	5	B5	1	A4	2	D3	0
B1	1,089			B5	0,972	A4	108,646
B2	1,095			A1	109,021	D1	119,464
B3	1,095			A2	109,021	D2	-120,268
B4	1,432			A3	105,927	D3	180,000

- Intermediário pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$, calculado em nível MP2/6-31+G(d)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	3	A2	2	D1	0
Cl	1	B4	3	A3	2	D2	0
O	1	B5	3	A4	2	D3	0
H	6	B6	1	A5	3	D4	0
B1	1,090			B3	1,108	B5	2,907
B2	1,090			B4	1,809	B6	0,976

A1	110,158	A5	149,724	D4	122,282
A2	110,878	D1	123,126		
A3	106,847	D2	-115,690		
A4	103,683	D3	110,364		

- Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *back* $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível MP2/6-31+G(d)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	2	A2	3	D1	0
Cl	1	B4	2	A3	4	D2	0
O	1	B5	2	A4	4	D3	0
H	6	B6	1	A5	2	D4	0

B1	1,075	B6	0,978	A5	113,717
B2	1,075	A1	118,680	D1	-151,091
B3	1,075	A2	117,427	D2	-104,941
B4	2,081	A3	98,143	D3	71,351
B5	2,194	A4	83,972	D4	59,883

- Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível MP2/6-31+G(d)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	2	A2	3	D1	0
Cl	1	B4	4	A3	2	D2	0
O	1	B5	4	A4	2	D3	0
H	6	B6	1	A5	4	D4	0

B1	1,098	B6	0,996	A5	106,256
B2	1,098	A1	108,049	D1	118,209
B3	1,095	A2	108,938	D2	-121,176
B4	3,615	A3	166,176	D3	-121,176
B5	1,418	A4	107,192	D4	-180,000

- Cloreto de metila, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	3	A2	2	D1	0
Cl	1	B4	3	A3	2	D2	0

B1	1,090	B4	1,806	A3	108,407
B2	1,090	A1	110,514	D1	-122,650
B3	1,090	A2	110,514	D2	118,675

- Metanol, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	2	A2	3	D1	0
O	1	B4	2	A3	3	D2	0
H	5	B5	1	A4	2	D3	0
B1	1,092			B5	0,965	A4	109,013
B2	1,099			A1	108,510	D1	118,377
B3	1,099			A2	108,510	D2	-120,811
B4	1,426			A3	106,557	D3	180,000

- Intermediários pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	2	A2	3	D1	0
Cl	1	B4	4	A3	2	D2	0
O	1	B5	4	A4	2	D3	0
H	6	B6	1	A5	4	D4	0
B1	1,091			B6	0,968	A5	127,980
B2	1,132			A1	111,719	D1	-125,050
B3	1,091			A2	110,289	D2	113,620
B4	1,853			A3	105,400	D3	-113,827
B5	2,839			A4	108,148	D4	-73,021

- Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *front* para a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
Cl	1	B1					
O	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	1	B4	3	A3	4	D2	0
H	1	B5	3	A4	4	D3	0
H	1	B6	3	A5	4	D4	0
B1	2,357			B6	1,080	A5	72,150
B2	2,248			A1	84,340	D1	-0,127
B3	0,967			A2	102,702	D2	-0,271
B4	1,084			A3	160,750	D3	-117,675
B5	1,080			A4	72,087	D4	117,262

- Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
H	1	B3	3	A2	2	D1	0
Cl	1	B4	4	A3	2	D2	0
O	1	B5	4	A4	2	D3	0
H	6	B6	1	A5	4	D4	0
B1	1,102			B6	0,994	A5	107,103
B2	1,102			A1	107,440	D1	-116,749
B3	1,099			A2	108,284	D2	-122,041
B4	3,643			A3	165,258	D3	-121,898
B5	1,408			A4	107,935	D4	-179,958

- Cloreto de etila, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
C	1	B3	2	A2	3	D1	0
H	4	B4	1	A3	2	D2	0
H	4	B5	1	A4	2	D3	0
H	4	B6	1	A5	2	D4	0
Cl	1	B7	4	A6	5	D5	0
B1	1,091			B7	1,823	A6	111,670
B2	1,091			A1	109,012	D1	124,552
B3	1,518			A2	112,021	D2	58,047
B4	1,094			A3	111,272	D3	179,089
B5	1,094			A4	111,272	D4	-61,432
B6	1,097			A5	109,185	D5	-60,521

- Etanol, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
C	1	B3	2	A2	3	D1	0
H	4	B4	1	A3	2	D2	0
H	4	B5	1	A4	2	D3	0
H	4	B6	1	A5	2	D4	0
O	1	B7	4	A6	5	D5	0
H	8	B8	1	A7	4	D6	0
B1	1,101			B4	1,095	B7	1,432
B2	1,101			B5	1,095	B8	0,965
B3	1,519			B6	1,096	A1	107,839

A2	110,168	A6	107,928	D3	-179,519
A3	110,525	A7	109,191	D4	-59,427
A4	110,525	D1	120,268	D5	-59,908
A5	110,400	D2	60,665	D6	180,000

• Intermediário pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C					
H	1	B1			
H	1	B2	2	A1	
Cl	1	B3	2	A2	3
O	1	B4	2	A3	3
H	5	B5	1	A4	2
C	1	B6	5	A5	6
H	7	B7	1	A6	5
H	7	B8	1	A7	5
H	7	B9	1	A8	5

B1	1,085	B9	1,105	A8	103,313
B2	1,085	A1	109,154	D1	111,889
B3	1,910	A2	104,852	D2	-60,432
B4	2,796	A3	70,651	D3	59,734
B5	0,967	A4	150,740	D4	-179,991
B6	1,504	A5	76,894	D5	118,909
B7	1,097	A6	111,738	D6	-118,899
B8	1,097	A7	111,738	D7	0,004

• Intermediário pré-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C					
H	1	B1			
H	1	B2	2	A1	
Cl	1	B3	3	A2	2
O	1	B4	3	A3	2
H	5	B5	1	A4	3
C	1	B6	5	A5	6
H	7	B7	1	A6	5
H	7	B8	1	A7	5
H	7	B9	1	A8	5

B1	1,085	B9	1,096	A8	111,739
B2	1,085	A1	109,163	D1	-111,870
B3	1,911	A2	104,840	D2	60,476
B4	2,796	A3	70,657	D3	-59,733
B5	0,967	A4	150,742	D4	179,978
B6	1,504	A5	76,885	D5	-118,921
B7	1,096	A6	111,741	D6	-0,018
B8	1,105	A7	103,305	D7	118,878

- Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *back*
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
Cl	1	B3	3	A2	2	D1	0
O	1	B4	3	A3	2	D2	0
H	5	B5	1	A4	3	D3	0
C	1	B6	5	A5	6	D4	0
H	7	B7	1	A6	5	D5	0
H	7	B8	1	A7	5	D6	0
H	7	B9	1	A8	5	D7	0

B1	1,077		B9	1,096		A8	105,971
B2	1,077		A1	115,306		D1	-102,003
B3	2,137		A2	97,502		D2	67,984
B4	2,384		A3	76,655		D3	-60,153
B5	0,969		A4	117,460		D4	-179,887
B6	1,500		A5	86,980		D5	119,589
B7	1,095		A6	111,183		D6	-119,556
B8	1,095		A7	111,185		D7	0,017

- Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *front*
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
C	1	B1					
H	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
H	2	B4	1	A3	4	D2	0
Cl	1	B5	2	A4	4	D3	0
O	1	B6	2	A5	4	D4	0
H	7	B7	1	A6	2	D5	0
H	1	B8	2	A7	7	D6	0
H	1	B9	2	A8	7	D7	0

B1	1,490		B9	1,079		A8	118,399
B2	1,095		A1	110,525		D1	120,104
B3	1,089		A2	110,382		D2	122,900
B4	1,108		A3	109,046		D3	108,853
B5	2,456		A4	110,626		D4	26,729
B6	2,377		A5	88,032		D5	117,817
B7	0,967		A6	98,383		D6	162,131
B8	1,083		A7	115,820		D7	-51,446

- Ponto de sela para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
Cl	1	B3	2	A2	3	D1	0
O	1	B4	2	A3	3	D2	0
H	5	B5	1	A4	2	D3	0
C	1	B6	5	A5	6	D4	0
H	7	B7	1	A6	5	D5	0
H	7	B8	1	A7	5	D6	0
H	7	B9	1	A8	5	D7	0

B1	1,088		B9	1,096		A8	112,849
B2	1,088		A1	110,853		D1	104,561
B3	2,002		A2	99,825		D2	-85,824
B4	3,375		A3	87,056		D3	-77,138
B5	0,968		A4	133,987		D4	47,356
B6	1,467		A5	51,724		D5	-117,997
B7	1,097		A6	112,650		D6	-0,861
B8	1,220		A7	105,285		D7	116,950

- Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	5	D3	0
O	1	B6	3	A5	5	D4	0
H	7	B7	1	A6	3	D5	0
H	3	B8	1	A7	7	D6	0
H	1	B9	7	A8	3	D7	0

B1	1,102		B9	1,100		A8	106,814
B2	1,532		A1	109,100		D1	58,206
B3	1,100		A2	110,943		D2	178,625
B4	1,097		A3	110,414		D3	-113,537
B5	3,628		A4	90,183		D4	-58,129
B6	1,413		A5	112,788		D5	-75,114
B7	0,993		A6	106,982		D6	61,344
B8	1,095		A7	109,568		D7	-120,792

- Intermediário pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
Cl	1	B3	3	A2	2	D1	0
O	1	B4	3	A3	2	D2	0
H	5	B5	1	A4	3	D3	0
C	1	B6	5	A5	6	D4	0
H	7	B7	1	A6	5	D5	0
H	5	B8	1	A7	7	D6	0
H	7	B9	1	A8	5	D7	0

B1	1,093		B9	1,089		A8	122,346
B2	1,090		A1	117,149		D1	8,601
B3	3,698		A2	120,031		D2	67,711
B4	3,787		A3	120,317		D3	-105,117
B5	0,989		A4	74,040		D4	128,038
B6	1,337		A5	90,777		D5	-53,166
B7	1,088		A6	120,972		D6	-47,114
B8	0,966		A7	28,245		D7	126,641

- Cloreto de n-propila, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
C	1	B3	3	A2	2	D1	0
H	4	B4	1	A3	3	D2	0
H	4	B5	1	A4	3	D3	0
C	1	B6	4	A5	6	D4	0
H	7	B7	1	A6	4	D5	0
H	7	B8	1	A7	4	D6	0
H	7	B9	1	A8	4	D7	0
Cl	4	B10	1	A9	7	D8	0

B1	1,096		B10	1,822		A9	111,921
B2	1,096		A1	106,778		D1	117,885
B3	1,523		A2	109,161		D2	60,593
B4	1,092		A3	111,808		D3	-176,976
B5	1,092		A4	111,808		D4	61,213
B6	1,535		A5	111,366		D5	60,292
B7	1,096		A6	111,516		D6	-179,993
B8	1,095		A7	110,614		D7	-60,278
B9	1,096		A8	111,516		D8	179,997

- n-Propanol, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
H	1	B2	2	A1		
C	1	B3	2	A2	3	D1 0
H	4	B4	1	A3	2	D2 0
H	4	B5	1	A4	2	D3 0
C	4	B6	1	A5	2	D4 0
H	7	B7	4	A6	1	D5 0
H	7	B8	4	A7	1	D6 0
H	7	B9	4	A8	1	D7 0
O	1	B10	4	A9	7	D8 0
H	11	B11	1	A10	4	D9 0

B1	1,100	B11	0,965	A10	109,244
B2	1,102	A1	107,994	D1	119,820
B3	1,524	A2	109,819	D2	61,700
B4	1,097	A3	108,311	D3	-53,483
B5	1,098	A4	107,795	D4	-175,745
B6	1,533	A5	113,608	D5	60,321
B7	1,097	A6	111,068	D6	-179,861
B8	1,095	A7	111,011	D7	-59,596
B9	1,094	A8	110,858	D8	63,616
B10	1,432	A9	108,505	D9	-178,451

- Intermediário pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	3	B4	1	A3	2	D2 0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3 0
C	3	B6	1	A5	2	D4 0
H	7	B7	3	A6	1	D5 0
H	7	B8	3	A7	1	D6 0
O	1	B9	3	A8	7	D7 0
H	10	B10	1	A9	3	D8 0
H	1	B11	3	A10	7	D9 0
H	7	B12	3	A11	1	D10 0

B1	1,087	B8	1,097	A3	101,098
B2	1,507	B9	2,819	A4	112,575
B3	1,099	B10	0,967	A5	114,762
B4	1,108	B11	1,086	A6	112,193
B5	1,911	B12	1,098	A7	110,136
B6	1,531	A1	112,629	A8	75,857
B7	1,098	A2	110,020	A9	154,520

A10	12,460	D3	59,807	D7	113,454
A11	10,702	D4	52,812	D8	176,158
D1	178,213	D5	62,630	D9	176,727
D2	-66,341	D6	-58,015	D10	-176,644

• Intermediário pré-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
C	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
H	7	B8	3	A7	1	D6	0
O	1	B9	3	A8	7	D7	0
H	10	B10	1	A9	3	D8	0
H	1	B11	3	A10	7	D9	0
H	7	B12	3	A11	1	D10	0

B1	1,087	B12	1,098	A11	110,731
B2	1,507	A1	112,764	D1	177,257
B3	1,099	A2	109,931	D2	-67,668
B4	1,108	A3	101,115	D3	59,255
B5	1,911	A4	112,558	D4	51,924
B6	1,531	A5	114,819	D5	62,553
B7	1,098	A6	112,179	D6	-58,030
B8	1,097	A7	110,260	D7	116,753
B9	2,821	A8	75,840	D8	-173,713
B10	0,967	A9	154,836	D9	175,912
B11	1,085	A10	112,351	D10	-176,726

• Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *back* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	5	D3	0
C	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
H	7	B8	3	A7	1	D6	0
O	1	B9	3	A8	7	D7	0
H	10	B10	1	A9	3	D8	0
H	1	B11	3	A10	7	D9	0
H	7	B12	3	A11	1	D10	0

B1	1,078	B12	1,098	A11	110,895
B2	1,505	A1	118,204	D1	158,106
B3	1,098	A2	109,337	D2	-85,918
B4	1,097	A3	103,915	D3	166,622
B5	2,136	A4	105,370	D4	34,014
B6	1,531	A5	114,042	D5	61,139
B7	1,096	A6	111,295	D6	-59,258
B8	1,096	A7	109,954	D7	105,995
B9	2,389	A8	86,419	D8	-176,527
B10	0,969	A9	117,353	D9	179,604
B11	1,078	A10	117,476	D10	-178,293

• Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *front* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C					
C	1	B1			
H	2	B2	1	A1	
H	2	B3	1	A2	3
Cl	1	B4	2	A3	4
O	1	B5	2	A4	4
H	6	B6	1	A5	2
H	1	B7	2	A6	6
H	1	B8	2	A7	6
C	2	B9	1	A8	6
H	10	B10	2	A9	1
H	10	B11	2	A10	1
H	10	B12	2	A11	1
				D1	0
				D2	0
				D3	0
				D4	0
				D5	0
				D6	0
				D7	0
				D8	0
				D9	0
				D10	0

B1	1,494	B12	1,098	A11	111,710
B2	1,096	A1	108,452	D1	114,382
B3	1,092	A2	108,534	D2	119,981
B4	2,443	A3	112,347	D3	38,867
B5	2,365	A4	85,917	D4	121,364
B6	0,967	A5	96,145	D5	162,123
B7	1,084	A6	115,298	D6	-52,560
B8	1,080	A7	118,686	D7	163,975
B9	1,544	A8	112,029	D8	60,146
B10	1,098	A9	111,288	D9	179,935
B11	1,098	A10	110,699	D10	-60,279

• Ponto de sela para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C					
H	1	B1			
C	1	B2	2	A1	
H	3	B3	1	A2	2
H	3	B4	1	A3	2
				D1	0
				D2	0

Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
C	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
H	7	B8	3	A7	1	D6	0
O	3	B9	1	A8	7	D7	0
H	10	B10	3	A9	1	D8	0
H	1	B11	3	A10	7	D9	0
H	7	B12	3	A11	1	D10	0

B1	1,089	B12	1,097	A11	110,401
B2	1,467	A1	114,222	D1	179,860
B3	1,098	A2	111,242	D2	-66,447
B4	1,213	A3	103,206	D3	64,792
B5	2,008	A4	115,763	D4	51,504
B6	1,527	A5	115,698	D5	65,541
B7	1,099	A6	112,781	D6	-55,123
B8	1,099	A7	110,514	D7	-117,781
B9	2,726	A8	101,887	D8	149,696
B10	0,968	A9	115,825	D9	-178,832
B11	1,088	A10	114,283	D10	-173,357

• Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C		B1			
H	1				
C	1	B2	2	A1	
H	3	B3	1	A2	2
H	3	B4	1	A3	2
Cl	1	B5	3	A4	4
C	3	B6	1	A5	2
H	7	B7	3	A6	1
H	7	B8	3	A7	1
O	1	B9	3	A8	7
H	10	B10	1	A9	3
H	1	B11	3	A10	7
H	7	B12	3	A11	1

B1	1,087	B12	1,098	A11	110,705
B2	1,507	A1	112,637	D1	178,188
B3	1,099	A2	110,020	D2	-66,364
B4	1,108	A3	101,089	D3	59,803
B5	1,911	A4	112,572	D4	52,774
B6	1,531	A5	114,765	D5	62,626
B7	1,098	A6	112,193	D6	-58,019
B8	1,097	A7	110,129	D7	113,402
B9	2,819	A8	75,865	D8	175,945
B10	0,967	A9	154,518	D9	176,731
B11	1,086	A10	112,476	D10	-176,648

- Intermediário pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	1	B4	3	A3	4	D2 0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3 0
C	3	B6	1	A5	2	D4 0
H	7	B7	3	A6	1	D5 0
H	7	B8	3	A7	1	D6 0
O	1	B9	3	A8	7	D7 0
H	10	B10	1	A9	3	D8 0
H	1	B11	3	A10	7	D9 0
H	7	B12	3	A11	1	D10 0

B1	1,090		B12	1,099		A11	110,872
B2	1,339		A1	120,936		D1	-179,674
B3	1,094		A2	119,061		D2	-114,010
B4	2,860		A3	90,002		D3	-171,504
B5	3,825		A4	101,255		D4	0,298
B6	1,505		A5	124,318		D5	118,664
B7	1,100		A6	110,779		D6	-2,510
B8	1,096		A7	110,963		D7	58,559
B9	3,706		A8	93,591		D8	-103,044
B1	0,988		A9	77,673		D9	179,942
B1	1,089		A10	121,010		D10	-123,046

- Cloreto de isopropila, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	3	B4	1	A3	2	D2 0
H	3	B5	1	A4	2	D3 0
C	1	B6	3	A5	4	D4 0
H	7	B7	1	A6	3	D5 0
H	7	B8	1	A7	3	D6 0
H	7	B9	1	A8	3	D7 0
Cl	1	B10	7	A9	3	D8 0

B1	1,093		B8	1,093		A5	113,677
B2	1,523		B9	1,097		A6	110,887
B3	1,093		B10	1,844		A7	111,401
B4	1,094		A1	110,331		A8	109,274
B5	1,097		A2	111,401		A9	109,172
B6	1,523		A3	110,887		D1	55,928
B7	1,094		A4	109,274		D2	176,881

D3	-63,781	D5	58,574	D7	-60,764
D4	179,528	D6	179,528	D8	-122,147

- Isopropanol, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
H	3	B5	1	A4	2	D3	0
O	1	B6	3	A5	4	D4	0
H	7	B7	1	A6	3	D5	0
C	1	B8	7	A7	3	D6	0
H	9	B9	1	A8	7	D7	0
H	9	B10	1	A9	7	D8	0
H	9	B11	1	A10	7	D9	0

B1	1,102	B11	1,095	A10	110,377
B2	1,524	A1	108,769	D1	-60,185
B3	1,094	A2	110,388	D2	60,028
B4	1,095	A3	110,643	D3	-179,771
B5	1,095	A4	110,284	D4	56,915
B6	1,437	A5	106,273	D5	179,191
B7	0,966	A6	108,909	D6	-122,999
B8	1,530	A7	111,153	D7	-179,614
B9	1,096	A8	110,856	D8	-60,051
B10	1,097	A9	111,192	D9	60,051

- Intermediário pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
O	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
C	1	B8	3	A7	7	D6	0
H	9	B9	1	A8	3	D7	0
H	9	B10	1	A9	3	D8	0
H	9	B11	1	A10	3	D9	0
H	3	B12	1	A11	9	D10	0

B1	1,090	B4	1,109	B7	0,966
B2	1,511	B5	1,921	B8	1,511
B3	1,097	B6	3,004	B9	1,097

B10	1,096	A6	153,221	D3	63,623
B11	1,109	A7	113,712	D4	-69,593
B12	1,096	A8	110,976	D5	172,854
A1	110,704	A9	111,721	D6	55,772
A2	110,975	A10	104,608	D7	59,739
A3	104,608	A11	111,718	D8	-178,554
A4	109,768	D1	174,868	D9	-58,755
A5	82,004	D2	-66,630	D10	178,528

• Intermediário pré-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
O	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
C	1	B8	3	A7	7	D6	0
H	9	B9	1	A8	3	D7	0
H	9	B10	1	A9	3	D8	0
H	9	B11	1	A10	3	D9	0
H	3	B12	1	A11	9	D10	0

B1	1,090	B12	1,096	A11	111,728
B2	1,511	A1	110,704	D1	174,956
B3	1,097	A2	110,978	D2	-66,580
B4	1,109	A3	104,594	D3	63,714
B5	1,921	A4	109,773	D4	-69,595
B6	3,005	A5	81,995	D5	173,236
B7	0,966	A6	153,223	D6	55,758
B8	1,511	A7	113,703	D7	59,769
B9	1,097	A8	110,981	D8	-178,512
B10	1,096	A9	111,724	D9	-58,716
B11	1,109	A10	104,597	D10	178,589

• Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *back* $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
O	1	B6	3	A5	4	D4	0
H	7	B7	1	A6	3	D5	0
C	1	B8	3	A7	7	D6	0

H	9	B9	1	A8	3	D7	0
H	9	B10	1	A9	3	D8	0
H	9	B11	1	A10	3	D9	0
H	3	B12	1	A11	9	D10	0

B1	1,075	B12	1,093	A11	111,237
B2	1,410	A1	118,010	D1	156,102
B3	1,096	A2	110,782	D2	-83,429
B4	1,096	A3	106,397	D3	59,205
B5	2,274	A4	100,529	D4	-136,542
B6	2,395	A5	86,445	D5	-153,835
B7	0,969	A6	118,441	D6	88,368
B8	1,503	A7	118,407	D7	53,051
B9	1,096	A8	110,694	D8	173,981
B10	1,093	A9	111,361	D9	-67,300
B11	1,095	A10	106,264	D10	-169,324

• Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *front*
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
C	1	B1					
H	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
H	2	B4	1	A3	4	D2	0
C	1	B5	2	A4	3	D3	0
H	6	B6	1	A5	2	D4	0
H	6	B7	1	A6	2	D5	0
H	6	B8	1	A7	2	D6	0
Cl	1	B9	2	A8	6	D7	0
O	1	B10	2	A9	6	D8	0
H	11	B11	1	A10	2	D9	0
H	1	B12	2	A11	6	D10	0

B1	1,493	B12	1,085	A11	111,888
B2	1,088	A1	111,329	D1	119,885
B3	1,093	A2	110,279	D2	116,427
B4	1,111	A3	107,896	D3	35,934
B5	1,493	A4	122,151	D4	-155,791
B6	1,093	A5	110,280	D5	-35,908
B7	1,088	A6	111,326	D6	87,780
B8	1,111	A7	107,898	D7	-144,938
B9	2,451	A8	114,340	D8	-70,233
B10	2,512	A9	79,419	D9	-117,116
B11	0,967	A10	94,300	D10	136,647

- Ponto de sela para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	3	B4	1	A3	2	D2 0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3 0
O	3	B6	1	A5	2	D4 0
H	7	B7	3	A6	1	D5 0
C	1	B8	3	A7	7	D6 0
H	9	B9	1	A8	3	D7 0
H	9	B10	1	A9	3	D8 0
H	9	B11	1	A10	3	D9 0
H	3	B12	1	A11	9	D10 0

B1	1,089	B12	1,094	A11	113,488
B2	1,460	A1	113,245	D1	173,532
B3	1,097	A2	112,911	D2	-71,019
B4	1,243	A3	103,055	D3	65,972
B5	2,089	A4	113,197	D4	-71,843
B6	2,696	A5	99,198	D5	-164,645
B7	0,968	A6	114,425	D6	60,230
B8	1,512	A7	115,788	D7	59,120
B9	1,095	A8	110,804	D8	-179,154
B10	1,094	A9	112,175	D9	-58,484
B11	1,098	A10	106,469	D10	179,054

- Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	3	B4	1	A3	2	D2 0
Cl	3	B5	1	A4	2	D3 0
O	1	B6	3	A5	4	D4 0
H	7	B7	1	A6	3	D5 0
C	1	B8	7	A7	3	D6 0
H	9	B9	1	A8	7	D7 0
H	9	B10	1	A9	7	D8 0
H	9	B11	1	A10	7	D9 0
H	3	B12	1	A11	7	D10 0

B1	1,010	B4	1,097	B7	0,966
B2	1,520	B5	3,840	B8	1,525
B3	1,096	B6	1,456	B9	1,098

B10	1,100	A6	107,233	D3	62,855
B11	1,098	A7	111,574	D4	176,520
B12	1,096	A8	109,082	D5	172,343
A1	108,412	A9	111,001	D6	-123,704
A2	108,788	A10	110,449	D7	-178,501
A3	110,331	A11	110,495	D8	-59,099
A4	84,857	D1	59,709	D9	61,091
A5	107,417	D2	179,666	D10	56,278

• Intermediário pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
O	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
C	1	B8	3	A7	7	D6	0
H	9	B9	1	A8	3	D7	0
H	9	B10	1	A9	3	D8	0
H	9	B11	1	A10	3	D9	0
H	3	B12	1	A11	9	D10	0

B1	1,091	B12	1,087	A11	121,691
B2	1,343	A1	118,462	D1	177,931
B3	1,089	A2	121,432	D2	-92,550
B4	2,362	A3	83,981	D3	77,546
B5	4,245	A4	146,230	D4	-93,928
B6	3,332	A5	85,286	D5	-19,140
B7	0,965	A6	106,128	D6	87,789
B8	1,495	A7	126,374	D7	2,722
B9	1,096	A8	111,804	D8	125,833
B10	1,104	A9	110,066	D9	-118,611
B11	1,099	A10	110,688	D10	-177,329

• Cloreto de n-butila, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
C	1	B3	3	A2	2	D1	0
H	4	B4	1	A3	3	D2	0
H	4	B5	1	A4	3	D3	0
C	4	B6	1	A5	3	D4	0
H	7	B7	4	A6	1	D5	0
H	7	B8	4	A7	1	D6	0

C	1	B9	4	A8	7	D7	0
H	10	B10	1	A9	4	D8	0
H	10	B11	1	A10	4	D9	0
H	10	B12	1	A11	4	D10	0
Cl	7	B13	4	A12	1	D11	0

B1	1,099	B13	1,822	A12	111,980
B2	1,099	A1	106,224	D1	118,054
B3	1,537	A2	109,441	D2	-179,460
B4	1,097	A3	109,856	D3	63,438
B5	1,097	A4	109,856	D4	-58,011
B6	1,522	A5	111,727	D5	61,227
B7	1,092	A6	111,818	D6	-61,229
B8	1,092	A7	111,818	D7	-179,998
B9	1,533	A8	112,675	D8	59,947
B10	1,096	A9	111,183	D9	180,000
B11	1,095	A10	111,218	D10	-59,947
B12	1,096	A11	111,182	D11	179,999

- n-Butanol, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C		B1		A1			
H	1	B2	2	A2	3	D1	0
H	1	B3	2	A3	2	D2	0
C	1	B4	1	A4	2	D3	0
H	4	B5	1	A5	5	D4	0
H	4	B6	4	A6	4	D5	0
C	1	B7	1	A7	4	D6	0
H	7	B8	1	A8	4	D7	0
H	7	B9	1	A9	1	D8	0
C	7	B10	7	A10	1	D9	0
H	10	B11	7	A11	1	D10	0
H	10	B12	7	A12	7	D11	0
H	10	B13	1	A13	1	D12	0
O	4	B14	4				
H	14						

B1	1,098	B14	0,965	A13	109,207
B2	1,099	A1	106,690	D1	116,005
B3	1,523	A2	108,408	D2	-62,172
B4	1,100	A3	109,799	D3	179,190
B5	1,102	A4	109,939	D4	175,225
B6	1,534	A5	114,026	D5	57,436
B7	1,096	A6	108,947	D6	-58,326
B8	1,010	A7	109,064	D7	179,758
B9	1,533	A8	112,868	D8	179,776
B10	1,095	A9	111,356	D9	-60,281
B11	1,097	A10	111,135	D10	59,599
B12	1,097	A11	111,381	D11	-64,149
B13	1,433	A12	108,567	D12	178,804

• Intermediário pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	3	B4	1	A3	2	D2 0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3 0
C	3	B6	1	A5	2	D4 0
H	7	B7	3	A6	1	D5 0
H	7	B8	3	A7	1	D6 0
O	1	B9	3	A8	7	D7 0
H	10	B10	1	A9	3	D8 0
H	1	B11	3	A10	7	D9 0
C	7	B12	3	A11	1	D10 0
H	13	B13	7	A12	3	D11 0
H	13	B14	7	A13	3	D12 0
H	13	B15	7	A14	3	D13 0

B1	1,087	B15	1,096	A14	110,434
B2	1,507	A1	112,104	D1	179,445
B3	1,101	A2	110,473	D2	-63,920
B4	1,107	A3	101,206	D3	59,987
B5	1,907	A4	112,721	D4	53,637
B6	1,531	A5	114,934	D5	62,148
B7	1,099	A6	110,548	D6	-54,821
B8	1,098	A7	107,895	D7	103,536
B9	2,826	A8	75,275	D8	169,649
B10	0,967	A9	152,322	D9	177,279
B11	1,086	A10	112,532	D10	-175,077
B12	1,534	A11	112,275	D11	178,994
B13	1,098	A12	111,732	D12	-60,823
B14	1,099	A13	111,194	D13	58,676

• Intermediário pré-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	3	B4	1	A3	2	D2 0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3 0
C	3	B6	1	A5	2	D4 0
H	7	B7	3	A6	1	D5 0
H	7	B8	3	A7	1	D6 0
O	3	B9	1	A8	7	D7 0
H	10	B10	3	A9	1	D8 0

H	1	B11	3	A10	7	D9	0
C	7	B12	3	A11	1	D10	0
H	13	B13	7	A12	3	D11	0
H	13	B14	7	A13	3	D12	0
H	13	B15	7	A14	3	D13	0

B1	1,091	B15	1,098	A14	108,603
B2	1,497	A1	112,378	D1	178,721
B3	1,100	A2	110,258	D2	-65,025
B4	1,136	A3	105,010	D3	60,929
B5	1,901	A4	114,915	D4	52,279
B6	1,532	A5	115,489	D5	68,227
B7	1,101	A6	111,174	D6	-48,653
B8	1,099	A7	108,137	D7	-105,538
B9	2,884	A8	109,386	D8	-81,200
B10	0,967	A9	136,219	D9	177,147
B11	1,090	A10	112,779	D10	-167,583
B12	1,535	A11	111,172	D11	175,868
B13	1,099	A12	111,453	D12	-64,349
B14	1,010	A13	110,918	D13	54,524

• Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *back*
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C		B1			
H	1	B2	2	A1	
C	1	B3	1	A2	2
H	3	B4	1	A3	2
H	3	B5	3	A4	5
Cl	1	B6	1	A5	2
C	3	B7	3	A6	1
H	7	B8	3	A7	1
H	7	B9	3	A8	7
O	1	B10	1	A9	3
H	10	B11	3	A10	7
H	1	B12	3	A11	1
C	7	B13	7	A12	3
H	13	B14	7	A13	3
H	13	B15	7	A14	3
H	13			D1	0
				D2	0
				D3	0
				D4	0
				D5	0
				D6	0
				D7	0
				D8	0
				D9	0
				D10	0
				D11	0
				D12	0
				D13	0

B1	1,078	B9	2,387	A2	109,483
B2	1,504	B10	0,969	A3	104,129
B3	1,099	B11	1,078	A4	105,381
B4	1,098	B12	1,534	A5	114,219
B5	2,134	B13	1,098	A6	109,568
B6	1,532	B14	1,098	A7	108,093
B7	1,098	B15	1,097	A8	86,058
B8	1,098	A1	118,264	A9	117,382

A10	117,389	D2	-87,152	D8	-177,502
A11	112,643	D3	165,285	D9	178,131
A12	111,698	D4	32,655	D10	-178,222
A13	111,108	D5	59,386	D11	179,455
A14	110,952	D6	-57,211	D12	-60,446
D1	156,681	D7	104,169	D13	59,132

• Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *front* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C					
C	1	B1			
H	2	B2	1	A1	
H	2	B3	1	A2	3
Cl	1	B4	2	A3	4
O	1	B5	2	A4	4
H	6	B6	1	A5	2
H	1	B7	2	A6	6
H	1	B8	2	A7	6
C	2	B9	1	A8	6
H	10	B10	2	A9	1
H	10	B11	2	A10	1
C	10	B12	2	A11	1
H	13	B13	10	A12	2
H	13	B14	10	A13	2
H	13	B15	10	A14	2

B1	1,494	B15	1,097	A14	110,791
B2	1,097	A1	108,497	D1	114,230
B3	1,093	A2	108,614	D2	122,215
B4	2,442	A3	112,001	D3	40,957
B5	2,361	A4	85,937	D4	121,603
B6	0,967	A5	96,204	D5	162,169
B7	1,084	A6	115,360	D6	-52,526
B8	1,080	A7	118,681	D7	166,113
B9	1,544	A8	112,492	D8	58,143
B10	1,099	A9	109,303	D9	-58,177
B11	1,100	A10	109,862	D10	179,959
B12	1,534	A11	112,546	D11	59,540
B13	1,097	A12	111,012	D12	-179,981
B14	1,098	A13	111,825	D13	-59,606

• Ponto de sela para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C					
H	1	B1			
C	1	B2	2	A1	
H	3	B3	1	A2	2
				D1	0

H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
C	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
H	7	B8	3	A7	1	D6	0
O	3	B9	1	A8	7	D7	0
H	10	B10	3	A9	1	D8	0
H	1	B11	3	A10	7	D9	0
C	7	B12	3	A11	1	D10	0
H	13	B13	7	A12	3	D11	0
H	13	B14	7	A13	3	D12	0
H	13	B15	7	A14	3	D13	0

B1	1,089	B15	1,096	A14	109,381
B2	1,464	A1	114,380	D1	179,067
B3	1,100	A2	111,349	D2	-66,964
B4	1,223	A3	104,102	D3	64,106
B5	2,011	A4	115,856	D4	50,463
B6	1,529	A5	116,276	D5	65,364
B7	1,101	A6	110,986	D6	-51,134
B8	1,100	A7	108,436	D7	-113,444
B9	2,716	A8	106,360	D8	-107,463
B10	0,968	A9	113,608	D9	-179,369
B11	1,088	A10	114,600	D10	-171,041
B12	1,535	A11	111,964	D11	177,103
B13	1,099	A12	111,653	D12	-63,041
B14	1,099	A13	110,841	D13	55,817

• Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C		B1		A1			
H	1	B2	2	A2	2	D1	0
C	1	B3	1	A3	2	D2	0
H	3	B4	1	A4	5	D3	0
H	3	B5	3	A5	5	D4	0
Cl	1	B6	3	A6	3	D5	0
O	1	B7	1	A7	3	D6	0
H	7	B8	7	A8	7	D7	0
H	1	B9	1	A9	1	D8	0
C	3	B10	3	A10	1	D9	0
H	10	B11	3	A11	1	D10	0
H	10	B12	3	A12	3	D11	0
C	10	B13	10	A13	3	D12	0
H	13	B14	10	A14	3	D13	0
H	13	B15	10				

B1	1,100	B15	1,099	A14	111,488
B2	1,536	A1	109,609	D1	65,473
B3	1,103	A2	108,583	D2	-179,081
B4	1,101	A3	108,213	D3	-118,287
B5	3,638	A4	112,805	D4	-56,223
B6	1,413	A5	112,545	D5	-103,102
B7	0,994	A6	107,857	D6	-119,986
B8	1,103	A7	108,246	D7	65,783
B9	1,533	A8	113,827	D8	-54,454
B10	1,095	A9	108,775	D9	60,078
B11	1,098	A10	109,265	D10	-177,196
B12	1,534	A11	113,146	D11	60,107
B13	1,098	A12	111,179	D12	-179,853
B14	1,097	A13	111,492	D13	-59,588

• Intermediário pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	1	B4	3	A3	4	D2	0
Cl	1	B5	3	A4	4	D3	0
C	3	B6	1	A5	2	D4	0
H	7	B7	3	A6	1	D5	0
H	7	B8	3	A7	1	D6	0
O	1	B9	3	A8	7	D7	0
H	10	B10	1	A9	3	D8	0
H	1	B11	3	A10	7	D9	0
C	7	B12	3	A11	1	D10	0
H	13	B13	7	A12	3	D11	0
H	13	B14	7	A13	3	D12	0
H	13	B15	7	A14	3	D13	0

B1	1,090	B15	1,095	A14	110,416
B2	1,340	A1	120,895	D1	-179,109
B3	1,095	A2	119,194	D2	110,474
B4	2,793	A3	89,355	D3	-168,108
B5	3,821	A4	101,374	D4	0,470
B6	1,507	A5	124,661	D5	116,357
B7	1,102	A6	108,689	D6	-0,678
B8	1,097	A7	109,180	D7	61,110
B9	3,649	A8	90,393	D8	-104,882
B10	0,989	A9	78,382	D9	179,994
B11	1,089	A10	121,077	D10	-122,930
B12	1,539	A11	112,767	D11	-175,823
B13	1,096	A12	110,661	D12	-55,702
B14	1,099	A13	111,594	D13	65,034

- Cloreto de sec-butila, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
C	1	B3	2	A2	3	D1	0
H	4	B4	1	A3	2	D2	0
H	4	B5	1	A4	2	D3	0
H	4	B6	1	A5	2	D4	0
C	1	B7	4	A6	7	D5	0
H	8	B8	1	A7	4	D6	0
C	8	B9	1	A8	4	D7	0
H	10	B10	8	A9	1	D8	0
H	10	B11	8	A10	1	D9	0
H	10	B12	8	A11	1	D10	0
Cl	8	B13	1	A12	4	D11	0

B1	1,097	B13	1,846	A12	110,123
B2	1,099	A1	106,515	D1	-118,609
B3	1,531	A2	110,353	D2	59,097
B4	1,095	A3	110,560	D3	178,704
B5	1,096	A4	111,189	D4	-60,948
B6	1,093	A5	111,250	D5	62,640
B7	1,528	A6	115,125	D6	49,905
B8	1,094	A7	110,119	D7	174,221
B9	1,523	A8	113,483	D8	179,246
B10	1,093	A9	111,310	D9	-61,062
B11	1,097	A10	109,374	D10	58,423
B12	1,094	A11	110,934	D11	-63,727

- sec-Butanol, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
C	1	B3	3	A2	2	D1	0
H	4	B4	1	A3	3	D2	0
C	1	B5	4	A4	5	D3	0
H	6	B6	1	A5	4	D4	0
H	6	B7	1	A6	4	D5	0
H	6	B8	1	A7	4	D6	0
C	4	B9	1	A8	6	D7	0
H	10	B10	4	A9	1	D8	0
H	10	B11	4	A10	1	D9	0
H	10	B12	4	A11	1	D10	0
O	4	B13	1	A12	6	D11	0
H	14	B14	4	A13	1	D12	0

B1	1,088	B3	1,523	B5	1,527
B2	1,088	B4	1,091	B6	1,083

B7	1,086	A4	113,630	D2	177,977
B8	1,088	A5	110,986	D3	55,708
B9	1,524	A6	110,658	D4	60,250
B10	1,086	A7	111,113	D5	-179,534
B11	1,088	A8	112,316	D6	-59,984
B12	1,086	A9	110,477	D7	176,182
B13	1,412	A10	110,945	D8	59,211
B14	0,943	A11	110,917	D9	179,045
A1	107,010	A12	107,213	D10	-61,349
A2	108,217	A13	110,608	D11	-61,909
A3	108,582	D1	116,476	D12	176,382

• Intermediário pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
H	1	B1					
C	1	B2	2	A1			
H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
C	1	B5	3	A4	4	D3	0
H	6	B6	1	A5	3	D4	0
H	6	B7	1	A6	3	D5	0
H	6	B8	1	A7	3	D6	0
Cl	1	B9	6	A8	3	D7	0
C	3	B10	1	A9	6	D8	0
H	11	B11	3	A10	1	D9	0
H	11	B12	3	A11	1	D10	0
H	11	B13	3	A12	1	D11	0
O	3	B14	1	A13	6	D12	0
H	15	B15	3	A14	1	D13	0

B1	1,091	B15	0,966	A14	155,442
B2	1,514	A1	110,551	D1	174,180
B3	1,099	A2	109,314	D2	-70,506
B4	1,110	A3	102,483	D3	-60,415
B5	1,512	A4	113,765	D4	-179,488
B6	1,096	A5	111,520	D5	-59,805
B7	1,107	A6	104,985	D6	59,102
B8	1,097	A7	110,985	D7	-124,046
B9	1,923	A8	109,200	D8	174,271
B10	1,530	A9	115,235	D9	62,859
B11	1,097	A10	112,369	D10	-176,311
B12	1,097	A11	110,370	D11	-57,964
B13	1,097	A12	110,348	D12	56,699
B14	2,982	A13	82,196	D13	152,273

- Intermediário pré-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow$ produtos, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
C	1	B1				
H	2	B2	1	A1		
H	2	B3	1	A2	3	D1 0
Cl	1	B4	2	A3	3	D2 0
O	2	B5	1	A4	5	D3 0
H	6	B6	2	A5	1	D4 0
H	1	B7	2	A6	6	D5 0
C	1	B8	2	A7	6	D6 0
H	9	B9	1	A8	2	D7 0
H	9	B10	1	A9	2	D8 0
C	9	B11	1	A10	2	D9 0
H	12	B12	9	A11	1	D10 0
H	12	B13	9	A12	1	D11 0
H	12	B14	9	A13	1	D12 0
H	2	B15	1	A14	9	D13 0

B1	1,512	B15	1,097	A14	110,945
B2	1,095	A1	111,568	D1	120,034
B3	1,108	A2	104,983	D2	57,563
B4	1,925	A3	109,159	D3	-178,732
B5	3,011	A4	82,050	D4	-178,367
B6	0,966	A5	155,337	D5	70,407
B7	1,091	A6	110,812	D6	-54,793
B8	1,514	A7	113,578	D7	-60,914
B9	1,099	A8	109,260	D8	53,998
B10	1,113	A9	102,445	D9	173,862
B11	1,530	A10	115,260	D10	62,950
B12	1,097	A11	112,342	D11	-176,245
B13	1,097	A12	110,400	D12	-57,860
B14	1,097	A13	110,434	D13	60,069

- Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *back* $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
H	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1 0
H	3	B4	1	A3	2	D2 0
C	1	B5	3	A4	5	D3 0
H	6	B6	1	A5	3	D4 0
H	6	B7	1	A6	3	D5 0
H	6	B8	1	A7	3	D6 0
Cl	1	B9	6	A8	3	D7 0
C	3	B10	1	A9	6	D8 0

H	11	B11	3	A10	1	D9	0
H	11	B12	3	A11	1	D10	0
H	11	B13	3	A12	1	D11	0
O	1	B14	6	A13	3	D12	0
H	15	B15	1	A14	6	D13	0

B1	1,076	B15	0,967	A14	118,923
B2	1,505	A1	118,209	D1	145,618
B3	1,098	A2	108,770	D2	-98,183
B4	1,097	A3	104,923	D3	55,791
B5	1,502	A4	118,058	D4	170,839
B6	1,093	A5	111,351	D5	-70,356
B7	1,096	A6	105,920	D6	49,844
B8	1,096	A7	110,818	D7	-109,101
B9	2,263	A8	100,014	D8	175,044
B10	1,528	A9	114,091	D9	60,068
B11	1,095	A10	110,927	D10	-179,513
B12	1,098	A11	110,862	D11	-60,534
B13	1,095	A12	108,807	D12	84,542
B14	2,407	A13	90,332	D13	95,703

• Ponto de sela para a reação de eliminação de segunda ordem 1 (“E_1”) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
C	1	B1					
H	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
Cl	1	B4	2	A3	3	D2	0
O	2	B5	1	A4	5	D3	0
H	6	B6	2	A5	1	D4	0
H	1	B7	2	A6	6	D5	0
C	1	B8	2	A7	6	D6	0
H	9	B9	1	A8	2	D7	0
H	9	B10	1	A9	2	D8	0
C	9	B11	1	A10	2	D9	0
H	12	B12	9	A11	1	D10	0
H	12	B13	9	A12	1	D11	0
H	12	B14	9	A13	1	D12	0
H	2	B15	1	A14	9	D13	0

B1	1,459	B9	1,098	A2	102,987
B2	1,094	B10	1,101	A3	112,202
B3	1,248	B11	1,531	A4	98,975
B4	2,107	B12	1,094	A5	114,058
B5	2,689	B13	1,097	A6	113,475
B6	0,968	B14	1,097	A7	115,748
B7	1,090	B15	1,097	A8	108,959
B8	1,516	A1	113,451	A9	103,812

A10	115,900	D2	60,328	D8	50,913
A11	111,283	D3	-179,790	D9	172,018
A12	110,681	D4	165,278	D10	63,161
A13	110,785	D5	73,491	D11	-176,082
A14	112,992	D6	-58,872	D12	-56,992
D1	118,419	D7	-62,729	D13	54,676

• Ponto de sela para a reação de eliminação de segunda ordem 2 (“E_2”) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C					
C	1	B1			
H	2	B2	1	A1	
H	2	B3	1	A2	3
Cl	1	B4	2	A3	3
C	2	B5	1	A4	4
H	6	B6	2	A5	1
H	6	B7	2	A6	1
O	2	B8	1	A7	6
H	9	B9	2	A8	1
H	1	B10	2	A9	6
H	6	B11	2	A10	1
C	1	B12	2	A11	6
H	13	B13	1	A12	2
H	13	B14	1	A13	2
H	13	B15	1	A14	2

B1	1,463	B15	1,099	A14	106,336
B2	1,097	A1	110,800	D1	113,367
B3	1,233	A2	101,053	D2	63,797
B4	2,103	A3	112,842	D3	117,259
B5	1,528	A4	117,876	D4	62,122
B6	1,100	A5	112,324	D5	-59,373
B7	1,097	A6	111,590	D6	-115,453
B8	2,705	A7	98,033	D7	161,011
B9	0,968	A8	114,524	D8	-172,124
B10	1,088	A9	112,142	D9	-177,561
B11	1,098	A10	109,932	D10	55,570
B12	1,512	A11	117,637	D11	175,898
B13	1,094	A12	111,561	D12	-62,597
B14	1,094	A13	111,748	D13	55,878

• Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C				
H	1	B1		
C	1	B2	2	A1

H	3	B3	1	A2	2	D1	0
H	3	B4	1	A3	2	D2	0
Cl	3	B5	1	A4	2	D3	0
O	1	B6	3	A5	4	D4	0
H	7	B7	1	A6	3	D5	0
C	1	B8	7	A7	3	D6	0
H	9	B9	1	A8	7	D7	0
H	9	B10	1	A9	7	D8	0
H	9	B11	1	A10	7	D9	0
C	3	B12	1	A11	7	D10	0
H	13	B13	3	A12	1	D11	0
H	13	B14	3	A13	1	D12	0
H	13	B15	3	A14	1	D13	0

B1	1,101	B15	1,097	A14	110,620
B2	1,524	A1	108,230	D1	65,647
B3	1,098	A2	106,629	D2	-178,610
B4	1,100	A3	108,283	D3	65,056
B5	3,837	A4	85,737	D4	-177,454
B6	1,456	A5	107,934	D5	172,370
B7	0,966	A6	107,207	D6	-123,668
B8	1,525	A7	111,402	D7	-178,543
B9	1,098	A8	109,250	D8	-58,978
B10	1,100	A9	110,922	D9	61,080
B11	1,098	A10	110,448	D10	60,799
B12	1,533	A11	113,744	D11	179,401
B13	1,097	A12	110,787	D12	-59,812
B14	1,096	A13	111,537	D13	60,483

- Intermediário pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem 1 (E₂-1) C(CH₃)₃Cl + OH⁻ → produtos, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C		B1			
C	1	B2	1	A1	
H	2	B3	2	A2	3
H	1	B4	2	A3	3
Cl	1	B5	2	A4	3
O	1	B6	1	A5	2
H	6	B7	2	A6	6
H	1	B8	2	A7	6
C	1	B9	1	A8	2
H	9	B10	1	A9	2
H	9	B11	1	A10	2
C	9	B12	9	A11	1
H	12	B13	9	A12	1
H	12	B14	9	A13	1
H	12	B15	9	A14	9
H	2				

B1	1,339	B15	1,090	A14	121,816
B2	1,087	A1	121,441	D1	-55,245
B3	3,367	A2	94,745	D2	-13,393
B4	3,739	A3	138,297	D3	-50,424
B5	4,138	A4	102,273	D4	146,725
B6	0,989	A5	69,684	D5	49,843
B7	1,093	A6	120,492	D6	-129,112
B8	1,505	A7	124,925	D7	-120,330
B9	1,100	A8	108,266	D8	-3,486
B10	1,100	A9	110,165	D9	120,440
B11	1,540	A10	112,191	D10	55,506
B12	1,095	A11	110,077	D11	175,911
B13	1,098	A12	110,817	D12	-64,068
B14	1,097	A13	110,841	D13	0,442

• Intermediário pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem 2 (E₂_2) C(CH₃)₃Cl + OH⁻ → produtos, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
C	1	B1				
H	2	B2	1	A1		
H	2	B3	1	A2	3	D1 0
H	2	B4	1	A3	4	D2 0
C	1	B5	2	A4	3	D3 0
H	6	B6	1	A5	2	D4 0
H	6	B7	1	A6	2	D5 0
H	6	B8	1	A7	2	D6 0
C	1	B9	2	A8	6	D7 0
H	10	B10	1	A9	2	D8 0
H	10	B11	1	A10	2	D9 0
H	10	B12	1	A11	2	D10 0
Cl	2	B13	1	A12	10	D11 0
O	10	B14	1	A13	2	D12 0
H	15	B15	10	A14	1	D13 0

B1	1,505	B15	0,965	A14	104,476
B2	1,095	A1	112,039	D1	122,703
B3	1,101	A2	109,201	D2	115,883
B4	1,099	A3	110,645	D3	-176,816
B5	1,506	A4	114,934	D4	54,037
B6	1,100	A5	109,172	D5	176,663
B7	1,095	A6	111,989	D6	-62,062
B8	1,099	A7	110,611	D7	178,047
B9	1,348	A8	122,530	D8	-176,943
B10	1,088	A9	121,506	D9	-1,071
B11	1,088	A10	121,440	D10	88,801
B12	2,308	A11	87,218	D11	137,741
B13	3,662	A12	95,530	D12	87,954
B14	3,283	A13	87,538	D13	-10,112

- Cloreto de t-Butila, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
C	1	B1				
H	2	B2	1	A1		
H	2	B3	1	A2	3	D1 0
H	2	B4	1	A3	4	D2 0
C	1	B5	2	A4	5	D3 0
H	6	B6	1	A5	2	D4 0
H	6	B7	1	A6	2	D5 0
H	6	B8	1	A7	2	D6 0
C	1	B9	2	A8	6	D7 0
H	10	B10	1	A9	2	D8 0
H	10	B11	1	A10	2	D9 0
H	10	B12	1	A11	2	D10 0
Cl	1	B13	2	A12	10	D11 0

B1	1,529	B13	1,866	A12	106,998
B2	1,094	A1	111,201	D1	119,519
B3	1,097	A2	109,273	D2	119,498
B4	1,094	A3	111,195	D3	56,339
B5	1,529	A4	111,827	D4	63,131
B6	1,097	A5	109,273	D5	-177,372
B7	1,094	A6	111,195	D6	-56,389
B8	1,094	A7	111,201	D7	126,289
B9	1,529	A8	111,827	D8	56,339
B10	1,094	A9	111,195	D9	177,322
B11	1,094	A10	111,201	D10	-63,158
B12	1,097	A11	109,273	D11	116,855

- t-Butanol, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
C	1	B1				
H	2	B2	1	A1		
H	2	B3	1	A2	3	D1 0
H	2	B4	1	A3	4	D2 0
C	1	B5	2	A4	5	D3 0
H	6	B6	1	A5	2	D4 0
H	6	B7	1	A6	2	D5 0
H	6	B8	1	A7	2	D6 0
C	1	B9	6	A8	2	D7 0
H	10	B10	1	A9	6	D8 0
H	10	B11	1	A10	6	D9 0
H	10	B12	1	A11	6	D10 0
O	1	B13	6	A12	10	D11 0
H	14	B14	1	A13	6	D12 0

B1	1,536	B3	1,099	B5	1,531
B2	1,097	B4	1,095	B6	1,095

B7	1,095	A4	110,985	D2	119,844
B8	1,096	A5	110,336	D3	-58,062
B9	1,536	A6	110,336	D4	58,358
B10	1,095	A7	110,768	D5	177,816
B11	1,099	A8	110,984	D6	-61,913
B12	1,097	A9	110,340	D7	123,839
B13	1,445	A10	110,908	D8	58,055
B14	0,971	A11	111,231	D9	177,899
A1	111,231	A12	104,727	D10	-62,427
A2	110,909	A13	108,608	D11	118,080
A3	110,339	D1	119,674	D12	179,997

• Intermediário pré-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $C(CH_3)_3Cl + OH^- \rightarrow C(CH_3)_3OH + Cl^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
C	1	B1					
H	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
H	2	B4	1	A3	4	D2	0
C	1	B5	2	A4	3	D3	0
H	6	B6	1	A5	2	D4	0
H	6	B7	1	A6	2	D5	0
H	6	B8	1	A7	2	D6	0
C	1	B9	2	A8	6	D7	0
H	10	B10	1	A9	2	D8	0
H	10	B11	1	A10	2	D9	0
H	10	B12	1	A11	2	D10	0
Cl	1	B13	2	A12	6	D11	0
O	10	B14	1	A13	2	D12	0
H	15	B15	10	A14	1	D13	0

B1	1,520	B15	0,966	A14	156,186
B2	1,096	A1	111,236	D1	121,469
B3	1,096	A2	111,173	D2	119,276
B4	1,105	A3	105,088	D3	-178,048
B5	1,520	A4	111,741	D4	56,373
B6	1,096	A5	111,232	D5	177,863
B7	1,096	A6	111,267	D6	-62,866
B8	1,105	A7	105,113	D7	-126,121
B9	1,520	A8	111,758	D8	-177,438
B10	1,096	A9	111,362	D9	-55,914
B11	1,096	A10	111,283	D10	63,301
B12	1,105	A11	105,036	D11	116,914
B13	1,945	A12	107,050	D12	63,026
B14	3,069	A13	79,448	D13	179,871

- Intermediário pré-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $C(CH_3)_3Cl + OH^- \rightarrow$ produtos, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
C	1	B1				
H	2	B2	1	A1		
H	2	B3	1	A2	3	D1 0
H	2	B4	1	A3	3	D2 0
C	1	B5	2	A4	3	D3 0
H	6	B6	1	A5	2	D4 0
H	6	B7	1	A6	2	D5 0
H	6	B8	1	A7	2	D6 0
C	1	B9	2	A8	6	D7 0
H	10	B10	1	A9	2	D8 0
H	10	B11	1	A10	2	D9 0
H	10	B12	1	A11	2	D10 0
Cl	1	B13	2	A12	10	D11 0
O	2	B14	1	A13	6	D12 0
H	15	B15	2	A14	1	D13 0

B1	1,520	B15	0,966	A14	152,171
B2	1,096	A1	111,265	D1	121,530
B3	1,096	A2	111,280	D2	-119,229
B4	1,105	A3	105,089	D3	-177,857
B5	1,520	A4	111,727	D4	56,319
B6	1,096	A5	111,281	D5	177,852
B7	1,096	A6	111,261	D6	-62,927
B8	1,105	A7	105,086	D7	-125,947
B9	1,520	A8	111,710	D8	-177,777
B10	1,096	A9	111,284	D9	-56,211
B11	1,096	A10	111,281	D10	62,999
B12	1,105	A11	105,028	D11	-117,031
B13	1,944	A12	107,119	D12	62,925
B14	3,090	A13	79,113	D13	179,212

- Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *back* $C(CH_3)_3Cl + OH^- \rightarrow C(CH_3)_3OH + Cl^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C						
C	1	B1				
H	2	B2	1	A1		
H	2	B3	1	A2	3	D1 0
H	2	B4	1	A3	3	D2 0
C	1	B5	2	A4	3	D3 0
H	6	B6	1	A5	2	D4 0
H	6	B7	1	A6	2	D5 0
H	6	B8	1	A7	2	D6 0
C	1	B9	6	A8	2	D7 0
H	10	B10	1	A9	6	D8 0
H	10	B11	1	A10	6	D9 0

H	10	B12	1	A11	6	D10	0
Cl	1	B13	10	A12	6	D11	0
O	1	B14	10	A13	6	D12	0
H	15	B15	1	A14	10	D13	0

B1	1,507	B15	0,969	A14	126,204
B2	1,092	A1	110,297	D1	120,490
B3	1,093	A2	111,177	D2	-119,575
B4	1,094	A3	106,480	D3	-140,515
B5	1,507	A4	122,084	D4	18,876
B6	1,093	A5	111,203	D5	139,364
B7	1,092	A6	110,266	D6	-101,027
B8	1,093	A7	106,547	D7	168,438
B9	1,494	A8	118,433	D8	34,712
B10	1,093	A9	111,200	D9	156,401
B11	1,093	A10	111,197	D10	-84,425
B12	1,100	A11	105,216	D11	-95,633
B13	2,550	A12	95,155	D12	84,501
B14	2,473	A13	82,750	D13	-179,596

• Ponto de sela para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem *front*
 $C(CH_3)_3Cl + OH^- \rightarrow C(CH_3)_3OH + Cl^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C		B1		A1			
C	1	B2	1	A2	3	D1	0
H	2	B3	1	A3	4	D2	0
H	2	B4	1	A4	3	D3	0
H	2	B5	2	A5	2	D4	0
C	1	B6	1	A6	2	D5	0
H	6	B7	1	A7	2	D6	0
H	6	B8	1	A8	6	D7	0
H	6	B9	2	A9	2	D8	0
C	1	B10	1	A10	2	D9	0
H	10	B11	1	A11	2	D10	0
H	10	B12	1	A12	6	D11	0
H	10	B13	2	A13	6	D12	0
Cl	1	B14	2	A14	2	D13	0
O	1	B15	1				
H	15						

B1	1,492	B11	1,088	A6	112,632
B2	1,088	B12	1,110	A7	105,367
B3	1,094	B13	2,786	A8	122,637
B4	1,110	B14	2,675	A9	109,747
B5	1,506	B15	0,969	A10	111,280
B6	1,090	A1	111,278	A11	108,345
B7	1,090	A2	109,739	A12	108,532
B8	1,109	A3	108,343	A13	74,524
B9	1,492	A4	113,974	A14	85,539
B10	1,094	A5	112,631	D1	118,262

D2	116,324	D6	-73,787	D10	102,541
D3	167,322	D7	-144,383	D11	87,769
D4	44,363	D8	-141,124	D12	156,034
D5	168,065	D9	-22,864	D13	-114,400

• Ponto de sela para a reação de eliminação de segunda ordem $C(CH_3)_3Cl + OH^- \rightarrow$ produtos, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
C	1	B1					
H	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
H	2	B4	1	A3	3	D2	0
C	1	B5	2	A4	3	D3	0
H	6	B6	1	A5	2	D4	0
H	6	B7	1	A6	2	D5	0
H	6	B8	1	A7	2	D6	0
C	1	B9	2	A8	6	D7	0
H	10	B10	1	A9	2	D8	0
H	10	B11	1	A10	2	D9	0
H	10	B12	1	A11	2	D10	0
Cl	1	B13	10	A12	6	D11	0
O	10	B14	1	A13	2	D12	0
H	15	B15	10	A14	1	D13	0

B1	1,517	B15	0,967	A14	113,029
B2	1,093	A1	111,059	D1	121,827
B3	1,094	A2	111,863	D2	-117,962
B4	1,098	A3	106,653	D3	-171,267
B5	1,517	A4	113,686	D4	49,422
B6	1,094	A5	111,867	D5	171,250
B7	1,094	A6	111,058	D6	-70,790
B8	1,094	A7	106,651	D7	-133,715
B9	1,460	A8	114,300	D8	-176,922
B10	1,095	A9	113,392	D9	-49,683
B11	1,095	A10	113,394	D10	66,694
B12	1,241	A11	101,900	D11	-113,287
B13	2,165	A12	110,208	D12	66,695
B14	2,701	A13	97,389	D13	179,902

• Intermediário pós-barreira para a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem $C(CH_3)_3Cl + OH^- \rightarrow C(CH_3)_3OH + Cl^-$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
C	1	B1					
H	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
Cl	2	B4	1	A3	3	D2	0
O	1	B5	2	A4	3	D3	0
H	6	B6	1	A5	2	D4	0

C	1	B7	6	A6	2	D5	0
H	8	B8	1	A7	6	D6	0
H	8	B9	1	A8	6	D7	0
H	8	B10	1	A9	6	D8	0
H	2	B11	1	A10	6	D9	0
C	1	B12	6	A11	2	D10	0
H	13	B13	1	A12	6	D11	0
H	13	B14	1	A13	6	D12	0
H	13	B15	1	A14	6	D13	0

B1	1,528	B15	1,100	A14	110,605
B2	1,095	A1	109,177	D1	120,215
B3	1,097	A2	110,284	D2	0,047
B4	3,902	A3	83,271	D3	-179,994
B5	1,461	A4	105,661	D4	179,914
B6	0,967	A5	107,017	D5	-119,292
B7	1,533	A6	109,725	D6	178,541
B8	1,097	A7	109,677	D7	-61,970
B9	1,100	A8	110,589	D8	57,738
B10	1,096	A9	110,286	D9	59,784
B11	1,096	A10	110,279	D10	119,275
B12	1,533	A11	109,727	D11	-178,523
B13	1,097	A12	109,670	D12	-57,736
B14	1,096	A13	110,284	D13	61,976

• Intermediário pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem $C(CH_3)_3Cl + OH \rightarrow \text{produtos}$, calculado em nível B3LYP/6-31+G(d,p)

C							
C	1	B1					
H	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
H	2	B4	1	A3	4	D2	0
C	1	B5	2	A4	4	D3	0
H	6	B6	1	A5	2	D4	0
H	6	B7	1	A6	2	D5	0
H	6	B8	1	A7	2	D6	0
C	1	B9	6	A8	2	D7	0
H	10	B10	1	A9	6	D8	0
H	10	B11	1	A10	6	D9	0
H	10	B12	1	A11	6	D10	0
Cl	1	B13	10	A12	6	D11	0
O	10	B14	1	A13	6	D12	0
H	15	B15	10	A14	1	D13	0

B1	1,508	B6	1,093	B11	1,087
B2	1,094	B7	1,094	B12	2,081
B3	1,093	B8	1,108	B13	3,000
B4	1,1008	B9	1,344	B14	3,049
B5	1,508	B10	1,087	B15	0,964

A1	111,366	A10	121,059	D5	171,129
A2	109,222	A11	78,430	D6	-67,921
A3	110,520	A12	96,511	D7	175,862
A4	115,791	A13	82,337	D8	7,596
A5	109,219	A14	95,852	D9	176,824
A6	111,369	D1	118,950	D10	-87,817
A7	110,519	D2	120,095	D11	-92,198
A8	122,037	D3	-52,134	D12	-87,822
A9	121,069	D4	52,173	D13	179,893

ANEXO

Anexo C. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todas as moléculas e ânion hidróxido presentes nesse trabalho, em níveis MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p).

Nome	Estrutura	Frequências vibracionais
<i>Hidroxila</i>	<i>OH</i>	3071 ^a , 3755 ^b
<i>Cloreto de metila</i> ^a	<i>CH₃Cl</i>	779, 1078, 1078, 1464, 1528, 1528, 3142, 3253, 3253
<i>Cloreto de metila</i> ^b	<i>CH₃Cl</i>	713, 1034, 1034, 1396, 1487, 1487, 3081, 3185, 3185
<i>Metanol</i> ^a	<i>CH₃OH</i>	333, 1064, 1089, 1196, 1385, 1523, 1551, 1562, 3083, 3156, 3228, 3775
<i>Metanol</i> ^b	<i>CH₃OH</i>	316, 1046, 1072, 1173, 1355, 1484, 1501, 1511, 3003, 3055, 3132, 3839
<i>Reagentes</i> ^{*a}	<i>CH₃Cl + OH</i>	10, 15, 17, 17, 774 ^c , 1077 ^c , 1077 ^c , 1464 ^c , 1528 ^c , 1528 ^c , 3146 ^c , 3258 ^c , 3258 ^c , 3702 ^d
<i>Produtos</i> ^{*a}	<i>CH₃OH + Cl⁻</i>	21, 26, 328 ^e , 1054 ^e , 1085 ^e , 1194 ^e , 1384 ^e , 1524 ^e , 1552 ^e , 1561 ^e , 3092 ^e , 3167 ^e , 3236 ^e , 3777 ^e
<i>Cloreto de etila</i> ^b	<i>CH₃CH₂Cl</i>	262, 331, 653, 792, 982, 1082, 1089, 1276, 1327, 1421, 1490, 1498, 1507, 3043, 3095, 3115, 3130, 3160
<i>Etanol</i> ^b	<i>CH₃CH₂OH</i>	241, 287, 418, 822, 899, 1033, 1100, 1180, 1258, 1299, 1406, 1451, 1488, 1505, 1530, 2990, 3119, 3045, 3117, 3124, 3835
<i>Cloreto de n-propila</i> ^b	<i>CH₃CH₂CH₂Cl</i>	116, 236, 240, 360, 725, 754, 874, 906, 1037, 1099, 1119, 1247, 1292, 1320, 1377, 1420, 1494, 1500, 1506, 1514, 3036, 3052, 3084, 3087, 3107, 3113, 3148
<i>n-Propanol</i> ^b	<i>CH₃CH₂CH₂OH</i>	141, 220, 252, 326, 475, 774, 861, 927, 982, 1062, 1112, 1159, 1235, 1270, 1320, 1380, 1416, 1445, 1483, 1499, 1514, 1523, 2983, 3016, 3035, 3037, 3071, 3100, 3127, 3841

^a: Geometrias otimizadas em nível MP2/6-31+G(d);

^b: Geometrias otimizadas em nível B3LYP/6-31+G(d,p);

*Frequências vibracionais da supermolécula que correspondem aquelas dos fragmentos isolados: ^c cloreto de metila; ^d ânion hidróxido; ^e metanol. Demais frequências vibracionais baixas representam as interações fracas e em alta distância entre os fragmentos.

Continuação do Anexo C.

Cloreto de isopropila^b	$CH(CH_3)_2Cl$	239, 269, 321, 337, 423, 606, 889, 944, 952, 1083, 1146, 1186, 1292, 1362, 1413, 1428, 1485, 1491, 1498, 1512, 3038, 3044, 3097, 3109, 3117, 3135, 3140
Propanol-2^b	$CH(CH_3)_2OH$	110, 222, 235, 253, 284, 374, 458, 492, 775, 820, 918, 983, 1009, 1041, 1079, 1155, 1166, 1252, 1315, 1337, 1381, 1413, 1415, 1424, 1482, 1497, 1500, 1501, 1514, 2970, 3027, 3033, 3036, 3068, 3095, 3099, 3114, 3129, 3829
Cloreto de n-butila^b	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	105, 117, 157, 247, 329, 395, 726, 745, 797, 905, 936, 1024, 1060, 1107, 1122, 1234, 1272, 1310, 1330, 1348, 1397, 1422, 1494, 1498, 1504, 1506, 1517, 3020, 3034, 3043, 3049, 3084, 3089, 3103, 3107, 3149
Butanol-1^b	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	94, 138, 234, 249, 285, 345, 507, 748, 836, 855, 964, 978, 1037, 1075, 1119, 1158, 1229, 1256, 1298, 1331, 1338, 1407, 1419, 1443, 1481, 1500, 1505, 1514, 1521, 2983, 3014, 3020, 3027, 3030, 3061, 3078, 3100, 3101, 3841
Cloreto de sec-butila^b	$CH_3CHClCH_2CH_3$	113, 213, 231, 249, 325, 387, 460, 596, 799, 848, 972, 1007, 1033, 1096, 1127, 1179, 1265, 1320, 1328, 1397, 1419, 1422, 1480, 1492, 1502, 1503, 1512, 3022, 3041, 3042, 3067, 3091, 3107, 3114, 3128, 3137
Butanol-2^b	$CH_3CHOHCH_2CH_3$	118, 239, 254, 270, 300, 402, 493, 530, 835, 881, 1000, 1062, 1087, 1127, 1167, 1251, 1280, 1356, 1426, 1455, 1510, 1542, 1545, 1563, 1604, 1614, 1618, 1620, 1631, 3140, 3171, 3174, 3182, 3212, 3233, 3234, 3255, 3272, 4190
Cloreto de t-butil^b	$C(CH_3)_3Cl$	235, 286, 286, 299, 299, 371, 407, 407, 558, 809, 934, 934, 977, 1052, 1052, 1180, 1261, 1261, 1411, 1411, 1439, 1476, 1491, 1503, 1503, 1521, 3036, 3036, 3045, 3109, 3109, 3116, 3132, 3136, 3136
Metil-propanol-2^b	$C(CH_3)_3OH$	197, 254, 270, 291, 339, 340, 418, 460, 465, 748, 916, 924, 932, 969, 1036, 1053, 1163, 1241, 1267, 1369, 1419, 1424, 1448, 1497, 1504, 1508, 1520, 1527, 1538, 3031, 3037, 3054, 3091, 3099, 3118, 3118, 3126, 3126, 3732

ANEXO

Anexo D. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todos os pontos de sela para as reações de substituição nucleofílica back e front ($S_{N2_{back}}$ e $S_{N2_{front}}$) e as reações de eliminação (E_2), para a reação $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{produtos}$, sendo R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-butil e t-Butil, calculadas em nível MP2/6-31+G(d)¹ e B3LYP/6-31+G(d,p)² presentes nesse trabalho.

Reação	Ponto de Sela	Frequências vibracionais
CH₃Cl + OH⁻	$S_{N2_{back}}^1$	500i, 60, 219, 230, 289, 533, 1014, 1024, 1180, 1447, 1452, 3252, 3443, 3445, 3708
	$S_{N2_{front}}^2$	479i, 185, 191, 317, 344, 574, 681, 816, 1112, 1423, 1444, 3124, 3261, 3314, 3833
CH₃CH₂Cl + OH⁻	$S_{N2_{back}}^2$	312i, 134, 180, 188, 227, 244, 297, 490, 802, 912, 958, 1058, 1100, 1226, 1370, 1470, 1490, 1493, 3029, 3103, 3113, 3248, 3356, 3781
	$S_{N2_{front}}^2$	461i, 69, 139, 163, 244, 329, 358, 534, 616, 830, 943, 1016, 1102, 1213, 1371, 1433, 1475, 1504, 2927, 3080, 3170, 3181, 3298, 3835
CH₃CH₂CH₂Cl + OH⁻	E_2^2	263i, 82, 87, 1103, 170, 197, 249, 374, 404, 512, 802, 865, 907, 1039, 1061, 1109, 1209, 1227, 1353, 1390, 1455, 1473, 1483, 1502, 1514, 1579, 3001, 3034, 3057, 3072, 3122, 3199, 3799
	$S_{N2_{back}}^2$	307i, 75, 141, 167, 188, 213, 244, 311, 410, 483, 776, 844, 894, 947, 1020, 1070, 1112, 1186, 1288, 1366, 1398, 1466, 1466, 1499, 1512, 3019, 3029, 3075, 3081, 3104, 3242, 3350, 3785
	$S_{N2_{front}}^2$	440i, 47, 107, 152, 206, 232, 270, 350, 458, 566, 628, 740, 891, 913, 1003, 1040, 1117, 1192, 1261, 1309, 1392, 1466, 1479, 1498, 1506, 3009, 3059, 3075, 3076, 3128, 3164, 3290, 3832
CH(CH₃)₂Cl + OH⁻	E_2^2	460i, 71, 75, 96, 227, 264, 273, 377, 424, 522, 540, 898, 950, 958, 1011, 1085, 1150, 1211, 1255, 1387, 1410, 1467, 1491, 1507, 1540, 3023, 3044, 3097, 3102, 3114, 313, 3896
	$S_{N2_{back}}^2$	358i, 103, 149, 163, 202, 226, 241, 274, 324, 406, 499, 881, 915, 937, 964, 1078, 1143, 1195, 1337, 1378, 1409, 1467, 1484, 1492, 1502, 3029, 3034, 3103, 3107, 3121, 3127, 3334, 3787
	$S_{N2_{front}}^2$	306i, 102, 139, 182, 183, 269, 297, 329, 347, 403, 522, 837, 912, 940, 985, 1100, 1177, 1199, 1367, 1381, 1398, 1424, 1440, 1491, 1499, 2882, 2892, 3102, 3102, 3162, 3179, 3189, 3835

Continuação do Anexo D

CH₃CH₂CH₂CH₂Cl + OH⁻	E_2^2	328i, 58, 84, 90, 117, 141, 231, 252, 300, 401, 440, 527, 785, 812, 878, 947, 1017, 1057, 1078, 1098, 1202, 1221, 1276, 1309, 1360, 1392, 1407, 1468, 1492, 1493, 1510, 1521, 1545, 2985, 30001, 3010, 3026, 3055, 3100, 3120, 3194, 3796
	$S_{N2\ back}^2$	309i, 60, 86, 135, 160, 182, 235, 245, 281, 305, 456, 488, 747, 818, 862, 888, 981, 1014, 1042, 1071, 1129, 1177, 1264, 1316, 1325, 1391, 1403, 1464, 1466, 1499, 1500, 1511, 3010, 3018, 3030, 3055, 3069, 3075, 3090, 3241, 3349, 3786
	$S_{N2\ front}^2$	440i, 46, 73, 124, 151, 176, 228, 242, 341, 379, 457, 573, 632, 724, 820, 874, 955, 1018, 1037, 1070, 1114, 1192, 1251, 1278, 1306, 1365, 1405, 1463, 1481, 1496, 1498, 1510, 3002, 3017, 3035, 3056, 3077, 3088, 3113, 3165, 3290, 3832
CH₃CHClCH₂CH₃ + OH⁻	$E_{2_1}^2$	490i, 73, 75, 96, 123, 205, 223, 239, 326, 396, 455, 523, 539, 786, 849, 957, 994, 1002, 1039, 1077, 1145, 1204, 1234, 1301, 1340, 1404, 1420, 1468, 1484, 1492, 1498, 1512, 1540, 3012, 3022, 3046, 3058, 3078, 3104, 3112, 3140, 3807
	$E_{2_2}^2$	391i, 71, 87, 127, 149, 175, 234, 245, 266, 284, 408, 507, 567, 824, 843, 954, 1002, 1007, 1052, 1125, 1150, 1181, 1274, 1371, 1385, 1407, 1429, 1478, 1485, 1502, 1503, 1508, 1533, 3004, 3022, 3048, 3060, 3080, 3104, 3119, 3159, 3807
	$S_{N2\ back}^2$	347i, 78, 108, 137, 178, 198, 226, 244, 280, 298, 342, 450, 496, 770, 850, 915, 983, 1000, 1044, 1103, 1127, 1182, 1299, 1309, 1368, 1388, 1424, 1447, 1481, 1485, 1500, 1516, 3019, 3025, 3031, 3068, 3085, 3103, 3117, 3122, 3317, 3789
C(CH₃)₃Cl + OH⁻	E_2^2	449i, 57, 68, 89, 209, 243, 249, 252, 285, 392, 402, 412, 539, 546, 796, 933, 936, 993, 1035, 1049, 1119, 1123, 1289, 1366, 1396, 1410, 1455, 1481, 1483, 1492, 1498, 1518, 1559, 3025, 3030, 3058, 3102, 3107, 3113, 3123, 3125, 3812
	$S_{N2\ back}^2$	387i, 95, 122, 141, 156, 162, 167, 192, 271, 310, 358, 389, 402, 507, 748, 909, 913, 993, 1017, 1034, 1104, 1292, 1301, 1356, 1368, 1374, 1468, 1474, 1475, 1496, 1500, 1507, 3005, 3044, 3051, 3103, 3124, 3129, 3130, 3136, 3137, 3781
	$S_{N2\ front}^2$	210i, 65, 108, 187, 201, 218, 274, 289, 307, 393, 401, 419, 441, 530, 772, 912, 915, 970, 996, 1039, 1111, 1277, 1291, 1379, 1390, 1397, 1401, 1405, 1457, 1479, 1482, 1506, 2883, 2891, 2921, 3094, 3096, 3122, 3175, 3184, 3189, 3800

ANEXO

Anexo E. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todos os intermediários pré- e pós-barreira para a reação de $\text{S}_{\text{N}}2$ $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$, sendo R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-butil e t-Butil, calculadas em nível MP2/6-31+G(d) e B3LYP/6-31+G(d,p) presentes nesse trabalho.

Reação	Intermediários	Frequências vibracionais
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i> ¹	70, 72, 216, 235, 275, 715, 1090, 1092, 1489, 1525, 1553, 2930, 3182, 3239, 3730
	<i>Pós-barreira</i> ¹	104, 112, 207, 816, 1101, 1150, 1198, 1492, 1514, 1539, 1566, 3052, 3118, 3153, 3366
	<i>Pós-barreira quase linear</i> ¹	45, 53, 80, 333, 1008, 1050, 1163, 1365, 1488, 1538, 1547, 3130, 3218, 3274, 3774
	<i>Pré-barreira</i> ²	44, 104, 221, 250, 332, 609, 1034, 1048, 1420, 1471, 1536, 2541, 3095, 3159, 3797
	<i>Pós-barreira</i> ²	61, 110, 199, 796, 1091, 1128, 1176, 1460, 1474, 1483, 1516, 2964, 3002, 3043, 3304
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i> ²	41, 85, 171, 219, 253, 312, 312, 487, 780, 975, 1009, 1094, 1235, 1259, 1380, 1478, 1490, 1502, 2949, 3064, 3085, 3171, 3243, 3802
	<i>Pós-barreira</i> ²	55, 99, 184, 280, 422, 778, 803, 885, 1069, 1126, 1145, 1301, 1382, 1407, 1459, 1490, 1496, 1513, 2980, 3005, 3016, 3073, 3117, 3317
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i> ²	33, 74, 128, 160, 201, 217, 248, 304, 403, 505, 788, 850, 892, 1026, 1056, 1102, 1217, 1235, 1319, 1383, 1402, 1474, 1479, 1499, 1506, 2917, 3015, 3032, 3073, 3088, 3162, 3224, 3806
	<i>Pós-barreira</i> ²	33, 74, 128, 159, 201, 217, 247, 304, 403, 504, 788, 850, 892, 1026, 1056, 1102, 1217, 1235, 1319, 1383, 1402, 1474, 1499, 1506, 2917, 3015, 3032, 3073, 3088, 3162, 3235, 3806
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i> ²	61, 127, 171, 201, 243, 298, 315, 322, 353, 423, 519, 886, 959, 970, 1080, 1157, 1191, 1247, 1361, 1413, 1430, 1474, 1501, 1504, 1523, 2869, 2898, 3052, 3059, 3089, 3090, 3145, 3819
	<i>Pós-barreira</i> ²	41, 73, 93, 263, 290, 302, 371, 409, 481, 816, 940, 949, 970, 1079, 1147, 1196, 1267, 1361, 1388, 1419, 1430, 1480, 1504, 1506, 1519, 2989, 3011, 3017, 3060, 3086, 3091, 3110, 3817

¹: Geometrias otimizadas em nível MP2/6-31+G(d);

²: Geometrias otimizadas em nível B3LYP/6-31+G(d,p).

Continuação do Anexo E

CH₃CH₂CH₂CH₂Cl + OH⁻	<i>Pré-barreira²</i>	28, 62, 90, 113, 185, 202, 234, 251, 275, 302, 464, 507, 754, 812, 869, 925, 1009, 1049, 1064, 1124, 1209, 1239, 1288, 1331, 1338, 1402, 1403, 1467, 1477, 1494, 1498, 1510, 2919, 3008, 3012, 3020, 3054, 3070, 3095, 3155, 3227, 3807
	<i>Pós-barreira²</i>	23, 61, 96, 137, 206, 248, 258, 338, 515, 733, 746, 829, 850, 960, 970, 1037, 1093, 1135, 1150, 1246, 1272, 1328, 1337, 1397, 1406, 1408, 1454, 1475, 1492, 1500, 1502, 1508, 2960, 2980, 3008, 3012, 3032, 3045, 3059, 3078, 3101, 3292
CH₃CHClCH₂CH₃ + OH⁻	<i>Pré-barreira²</i>	56, 101, 139, 166, 198, 206, 224, 245, 300, 337, 364, 464, 507, 803, 846, 979, 1014, 1040, 1092, 1133, 1180, 1231, 1315, 1356, 1399, 1416, 1432, 1482, 1491, 1499, 1506, 1518, 2864, 2918, 3018, 3030, 3061, 3079, 3085, 3091, 3134, 3819
	<i>Pós-barreira²</i>	40, 54, 96, 126, 218, 238, 269, 299, 381, 458, 493, 775, 826, 915, 986, 1020, 1036, 1076, 1149, 1172, 1254, 1316, 1346, 1374, 1404, 1417, 1435, 1489, 1495, 1499, 1510, 1517, 2988, 2995, 3012, 3024, 3060, 3066, 3084, 3088, 3100, 3823
C(CH₃)₃Cl + OH⁻	<i>Pré-barreira²</i>	100, 107, 199, 217, 228, 280, 283, 305, 358, 363, 406, 409, 510, 798, 945, 945, 995, 1070, 1071, 1172, 1272, 1273, 1403, 1406, 1439, 1475, 1478, 1498, 1517, 1527, 1528, 2930, 2930, 2952, 3064, 3065, 3076, 3093, 3099
	<i>Pós-barreira²</i>	63, 69, 93, 241, 267, 301, 309, 340, 344, 429, 456, 464, 744, 903, 927, 939, 972, 1037, 1058, 1156, 1225, 1265, 1354, 1404, 1412, 1432, 1477, 1483, 1496, 1516, 1518, 1525, 2993, 3001, 3024, 3065, 3071, 3093, 3098, 3101, 3117, 3805

ANEXO

Anexo F. Frequências vibracionais, em cm^{-1} , para todos os intermediários pré- e pós-barreira para a reação de eliminação de segunda ordem (E_2) $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow$ produtos, sendo R = Metil, Etil, n-Propil, i-Propil, n-Butil, sec-Butil e t-Butil, calculados em nível B3LYP/6-31+G(d,p) presentes nesse trabalho.

Reações	Intermediários	Frequências vibracionais
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i>	41, 85, 171, 219, 253, 312, 312, 487, 780, 975, 1009, 1094, 1235, 1259, 1380, 1478, 1490, 1502, 2949, 3064, 3085, 3171, 3243, 3802
	<i>Pós-barreira</i>	24, 37, 56, 107, 171, 185, 229, 381, 712, 847, 946, 1025, 1092, 1243, 1382, 1480, 1666, 1686, 3085, 3127, 3184, 3216, 3432, 3858
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i>	37, 76, 130, 165, 201, 218, 246, 302, 403, 504, 787, 859, 893, 1026, 1056, 1102, 1216, 1235, 1319, 1384, 1403, 1473, 1480, 1500, 1507, 2914, 3014, 3033, 3073, 3085, 3161, 32345, 3805
	<i>Pós-barreira</i>	31, 43, 68, 80, 142, 170, 219, 244, 392, 439, 598, 711, 923, 960, 971, 1044, 1077, 1201, 1330, 1416, 1450, 1498, 1501, 1666, 1702, 2999, 3049, 3088, 3108, 3113, 3207, 3440, 3852
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i>	61, 127, 171, 201, 243, 298, 315, 322, 353, 423, 519, 886, 959, 970, 1080, 1157, 1191, 1247, 1361, 1413, 1430, 1474, 1501, 1504, 1523, 2869, 2897, 3052, 3059, 3089, 3090, 3145, 3819
	<i>Pós-barreira</i>	18, 30, 44, 101, 115, 124, 129, 274, 278, 423, 500, 618, 903, 930, 958, 1031, 1074, 1200, 1318, 1426, 1447, 1472, 1500, 1638, 1691, 2945, 3036, 3087, 3129, 3146, 3213, 3683, 3882
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$	<i>Pré-barreira</i>	56, 68, 104, 128, 158, 194, 212, 265, 290, 326, 464, 549, 776, 815, 882, 946, 1005, 1075, 1089, 1128, 1215, 1267, 1292, 1329, 1363, 1412, 1454, 1481, 1491, 1494, 1502, 1529, 2157, 2986, 2994, 3013, 3032, 3052, 3081, 3104, 3170, 3807
	<i>Pós-barreira</i>	34, 49, 59, 81, 90, 144, 174, 237, 265, 325, 390, 446, 654, 719, 808, 860, 973, 1002, 1023, 1045, 1094, 1205, 1297, 1326, 1361, 1408, 1460, 1492, 1503, 1515, 1667, 1698, 2982, 3010, 3065, 3077, 3091, 3111, 3112, 3206, 3431, 3848

Continuação do Anexo F

CH₃CHClCH₂CH₃ + OH⁻	<i>Pré-barreira</i> ¹	60, 103, 143, 181, 206, 207, 234, 249, 305, 338, 365, 464, 513, 806, 846, 980, 1015, 1040, 1093, 1132, 1180, 1232, 1314, 1356, 1400, 1421, 1437, 1486, 1494, 1499, 1506, 1517, 2834, 2905, 3017, 3028, 3058, 3078, 3084, 3091, 3131, 3820
	<i>Pós-barreira</i> ¹	15, 19, 52, 78, 87, 135, 158, 173, 260, 335, 366, 430, 668, 710, 805, 862, 907, 994, 1027, 1071, 1109, 1206, 1284, 1324, 1341, 1419, 1455, 1485, 1501, 1522, 1661, 1700, 3000, 3016, 3036, 3083, 3109, 3116, 3120, 3025, 3423, 3867
	<i>Pré-barreira</i> ²	57, 109, 131, 170, 195, 204, 233, 254, 310, 330, 351, 488, 579, 811, 816, 961, 1009, 1026, 1087, 1148, 1176, 1230, 1328, 1368, 1396, 1410, 1432, 1486, 1494, 1505, 1510, 1516, 2841, 2893, 3020, 3036, 3068, 3077, 3095, 3102, 3142, 3820
	<i>Pós-barreira</i> ²	18, 24, 39, 70, 82, 124, 146, 174, 208, 287, 372, 399, 68, 723, 732, 867, 982, 1025, 1029, 1057, 1094, 1153, 1303, 1390, 1415, 1440, 1481, 1489, 1494, 1501, 1663, 1726, 3005, 3024, 3041, 3078, 3097, 3109, 3122, 3138, 3405, 3860
C(CH₃)₃Cl + OH⁻	<i>Pré-barreira</i>	100, 104, 198, 225, 280, 282, 302, 330, 356, 361, 406, 511, 798, 945, 945, 994, 1070, 1070, 1172, 1272, 1273, 1404, 1405, 1439, 1476, 1478, 1498, 1517, 1526, 1528, 2935, 2958, 3065, 3065, 3077, 3093, 3099, 3100, 3827
	<i>Pós-barreira</i>	17, 30, 60, 87, 91, 111, 135, 222, 262, 296, 392, 431, 466, 531, 718, 819, 874, 967, 991, 1024, 1099, 1109, 1301, 1423, 1427, 1440, 1463, 1488, 1491, 1511, 1642, 1689, 2982, 2993, 3043, 3052, 3095, 3099, 3129, 3209, 3650, 3882

1: Geometrias otimizadas para a reação de eliminação de segunda ordem do tipo 1, "E₂_1";

2: Geometrias otimizadas para a reação de eliminação de segunda ordem do tipo 2, "E₂_2".