



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO TEÓRICO MULTICONFORMACIONAL
MULTIRREACIONAL DA REAÇÃO ETIL VINÍL ÉTER + OH**

VINÍCIUS NUNES DA ROCHA

Seropédica
Agosto de 2021



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

**ESTUDO TEÓRICO MULTICONFORMACIONAL
MULTIRREACIONAL DA REAÇÃO ETIL VINIL ÉTER + OH**

VINÍCIUS NUNES DA ROCHA

Sob a orientação do Professor
Glauco Favilla Bauerfeldt

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

Seropédica, RJ
Agosto de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R672e Rocha, Vinicius Nunes, 22/09/1994-
ESTUDO TEÓRICO MULTICONFORMACIONAL MULTIRREACIONAL
DA REAÇÃO ETIL VINÍL ÉTER + OH / Vinicius Nunes Rocha.
Rio de Janeiro, 2021.
95 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, PPGQ/Química Teórica, 2021.

1. éteres alifáticos. 2. radicais OH. 3. Química
Atmosférica. 4. Química de Combustão. 5. Etil vinil
éter + OH. I. Favilla Bauerfeldt, Glauco, 1974-,
orient. II Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. PPGQ/Química Teórica III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

VINÍCIUS NUNES DA ROCHA

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre**, no
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 30/08/2021

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Glauco Favilla Bauerfeldt
(Dr.) UFRRJ (Orientador) Presidente da Banca

Elizete Ventura do Monte
(Dr^a.) UFPB – Titular externo

Carlos Mauricio Rabello de Sant'Anna
(Dr.) UFRRJ – Titular interno

Leonardo Baptista
(DR.) UERJ (Suplente externo)

Gustavo Bezerra da Silva
(Dr.) UFRRJ (Suplente interno)



Emitido em 30/08/2021

DELIBERAÇÃO Nº 318/2021 - DQF (11.39.00.25)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 30/08/2021 14:48)
CARLOS MAURICIO RABELLO DE SANT ANNA
COORDENADOR CURS/POS-GRADUACAO - TITULAR
PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)
Matrícula: 1220404

(Assinado digitalmente em 30/08/2021 13:12)
GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matrícula: 1716351

(Assinado digitalmente em 31/08/2021 14:44)
ELIZETE VENTURA DO MONTE
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 754.319.044-34

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
318, ano: **2021**, tipo: **DELIBERAÇÃO**, data de emissão: **30/08/2021** e o código de verificação: **82ebb57565**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho às almas que vagam em busca de serem quem são, espíritos que lutam e regozijam nesse enigma que há em cada um de nós, sendo esses e essas os próprios milagres da fé. Que a paz e o amor banhem os seres que aqui fazem morada. Que a luz dizime as sombras que afogam os injustiçados e que os humilhados de fato, sejam mais que exaltados em coros de anjos e no cintilar de taças douradas de vinho. Mais que poesia, um clamor genuíno do fundo do meu ser. A esperança de um sonho tolo jaz na coragem, e que eu seja abençoado com a liberdade e não a escravidão aos meus próprios ideais. Dedico também esse trabalho a esse sonho, que um dia eu possa ter potência enquanto pesquisador para distribuir os frutos dessa fé e transformar uma fração de realidade que seja, da vida dos que precisam de um milagre, uma tocha, um motivo para sorrir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, não preso a nenhuma religião, mas como uma presença maior pessoal a mim. Sem essa presença subjetiva ao meu ser, eu já estaria morto. Agradeço, fruto dessa filosofia, todo amor e sabedoria que galguei até aqui;

Agradeço a minha família, especialmente meu pai Ricardo, minha mãe Katia, minha irmã Juliana, minha vó Neide e minha tia-avó Dirce. Obrigado pela criação que me permitiu ser quem eu sou e essa semente em mim transformarei em grandes jardins. Amo vocês incomensuravelmente. Meu pai ao seu coração dourado, gentil e justo, minha mãe por seu espírito elevado, ténue e jovialidade, minha irmã por sua obstinação e assertividade, minha vó pelo amor puro e radiante e minha tia pelo hedonismo e exaltação do belo que se entende como Natureza;

Agradeço ao meu Orientador, Glauco Favilla Bauerfeldt, que me apoiou nessa jornada difícil, e não me abstenho de afirmar a provação que foi. Obrigado por me construir a maturidade de um cientista, de um pesquisador. Entendi compromisso, profissionalismo, ética e acima de tudo, paixão enquanto carreira, enquanto jornada. Essa semente será passada adiante, é uma promessa;

Agradeço aos meus grandes amigos e amigas, que jazem no meu coração, lendas que pincelam a fábula da minha vida e continuarão pincelando, de um jeito ou de outro. A vocês agradeço os momentos, as memórias, as experiências de vida, o acolhimento os atritos e quebras, acima de tudo, o amor. Menção honrosa à Casa Rosa. Desejo a vocês sempre o bem;

Agradeço ao meu amigo de infância que perdura até os dias de hoje e já não vejo como não perdurar adiante até onde não consigo ver nem sequer imaginar. João, grande “jlmks”, tudo só faz sentido com o vínculo de berço mesmo, você é um ser humano que respeito ao máximo, sua sabedoria é valiosa e ainda leva a vida com leveza, me identifico profundamente e obrigado pela reciprocidade. E ao seu irmão, meu irmão também, Thiago, te dou o luxo de aparecer nos meus agradecimentos, não se acostuma não se não amolece. Vocês são família.

Agradeço ao meu eterno e eterna grande amigo e amiga, Bezerra & Raissa que me abençoaram com o dever do apadrinhado. Vocês não imaginam quanto eu amo vocês desde sempre o que remete as inúmeras histórias que vivemos juntos sendo Ravena, Veninha, uma estrela nesse mundo que cuidarei com todo amor e compromisso; Helena, padrinho também te ama muito, fica com Deus.

Benedict, eu te amo muito. E eu vou estar sempre do teu lado, como um gárgola do bem, tipo aqueles do filme da Disney *O Corcunda de Notre-Dame*, sabe? Sinto que você só merece coisas boas pelo coração que tem, então aqui estou. Agradecendo por me trazer felicidade.

Agradeço ao Pet. Ricardo Petersen, *Change of Heart*, a carta do *Yu-Gi-Oh!* mais bonita. Vou me esforçar e recitar um poema pra você: Quadros pintam quadros... pintores quadros são... *Dégradé*... faz em cor... uníssono. Não se vá... misturar... no *Dégradé*... do mar sem fim... O seu sonho ofusca a dor, redentor de quem tu é... faz o canto colorir... aurora corta o hemisfério sul e norte... por um milésimo de segundo, eu vejo, eu vejo, eu vejo, eu vejo e eu vendo, lhe afirmo olhando nos seus olhos de diamantes. Eu te amo.

Evys, eu te amo, e esse amor é incrível né? É o mais conturbado que tenho, somos dois gatos, ora se lambendo ora se arranhando. Ora um chão rachado escaldante, ora uma fonte termal com cachoeira. A gente já brigou muito, mas o coração sempre volta, a gente envelhece e a mente aumenta de nível. E então brigamos menos e curtimos mais, e cada vez mais né? Eu dizia que a mulher que visse *Jojo's Bizarre Adventures* inteiro comigo ia ser a mulher da minha vida, e bem, eu não estava errado de certa forma, você já é uma das grandes Mulheres da minha vida. Mas independente disso eu te amo pelo seu caráter, índole inquebrantável e discurso forte. Você é uma grande mulher, imensa e vai, como já faz, mudar o mundo pra melhor por causa disso.

Agradeço ao Bruninho, meu irmão, sua existência é uma benção para quem te rodeia. De uma forma ou de outra, todos acabam te amando, esse é seu superpoder. Obrigado pela pureza da leveza, logo viva! Que aqui eu documente esse fato de uma vez por todas e que jamais o negue perante edificações mais sólidas que uma nebulosa, estamos combinados? Te amo.

Agradeço ao Andoliga, sempre o admirei, desde quando o conheci. Eu nunca te falei isso, mas é verdade, eu pensava há uns 10 anos atrás “Nossa, ele é tão esperto quanto eu, ele percebe as coisas”. Hoje entendo que esse “esperto” se reflete em sensibilidade. Sempre foi uma pessoa muito sensível mais incrivelmente tênue, que virava sarcasmo dos mais elegantes quando se irritava. Sua sensibilidade me acolheu instantaneamente enquanto eu fui o que fui e nisso já me salvou, e por isso, homenageio com o amor que declaro a você. No fim de tudo ou nada, estarei exatamente aqui.

Agradeço ao Titã, que já brinca e late no céu, e me ensinou até o seu último suspiro. A maior lição que tenho é que a vida jamais acabará com a morte, obrigado meu irmãozinho. Com você lapidei meu amor e te entreguei parte da alma. Sei que está bem melhor que nós, eu sei. Também agradeço a Fifi, minha filhinha, a gatinha mais única desse mundo e que me salva todo dia do amadurecimento da vida adulta, enfadonha. Por trazer pureza à minha alma, prometo prover uma vida feliz a você, é o mínimo que posso fazer por tamanha benção. Proverei o que estiver ao meu alcance para que no momento da sua partida, seu espírito animalesco voe alto. Aqueles que acreditam que animais não tem alma ou não são dignos de redenção, meu eterno lamento.

Agradeço ao Vivi, grande Viegas. Você é um queridão pra mim, te amo a vera, família é a sensação que sinto quando estou com você e agradeço de coração todo carinho e acolhimento e trocas tão naturais e leves sobre a vida. Não tem como não se alegrar perto de você! Te amo meu bastião da cruz vermelho-*croissant*!

Neubibs, grande Neubi, vulgo Xavier Jr. muito obrigado por me acolher de verdade desde sempre, não só isso, se mostrou um amigo muito importante e me guiou pelos labirintos incansáveis da vida acadêmica. A cereja do bolo foi ter aberto as portas da sua família para eu entrar, nunca esquecerei isso. Agradeço e documento aqui meu amor por você e sua família, não estaria aqui sem você.

Agradeço ao Franklin, outro grande amigo de infância, agradeço pelo espírito mais gentil que conheço e que cura os que rodeia com o máximo de compaixão, esse é quem você é, orgulhe-se! Força que essa jornada ainda tem muita aventura. Você é incrível, te amo meu jovem.

Agradeço a Natureza, afinal, minha jornada é sobre isso, de onde veio meu berço e onde estará meu túmulo. Sempre exaltarei a alma apreciando o seu Belo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

EPÍGRAFE

“Se esse é meu destino, eu o aceito”
(Hirohiko Araki)

RESUMO

ROCHA NUNES, Vinícius. **Estudo Teórico Multiconformacional Multirreacional da Reação de Éter Etil Vinílico + OH**. 2021. 77p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Éteres alifáticos têm sido indicados como possíveis aditivos para combustíveis, com potencial para reformular as fontes energéticas vigentes. Essa família de moléculas possui relevância tanto na Química Atmosférica quanto na Química de Combustão, e entender sua reatividade é de suma importância para elucidar o comportamento dessas moléculas e modelar um mecanismo reacional preciso. Em seus mecanismos de combustão, a iniciação é dada a partir das reações unimoleculares e bimoleculares, incluindo reações com radicais OH, que seguem um mecanismo de abstração de hidrogênio. Não obstante, na atmosfera, radicais OH são os principais precursores de processos oxidativos desses éteres, via abstrações de hidrogênio. Nesse estudo, continuação de trabalhos anteriores, o foco é elucidar e estudar a reação EVE (vinil etil éter) + OH, a fim de observar a interação desses radicais com uma estrutura mais complexa dos éteres previamente estudados, agora com caminhos de abstração de hidrogênio e adição de OH como possibilidades. Os cálculos teóricos foram realizados no nível M06-2X com base aug-cc-pVTZ, utilizando o programa ORCA. Em comparação com a literatura, esse trabalho traz um maior nível de detalhamento ao embasamento teórico. Através de uma análise conformacional junto a uma distribuição de Boltzmann, foram confirmadas 4 conformações, relevantes para o mecanismo de reação, suas respectivas geometrias dos intermediários e os correspondentes pontos de sela, que mantiveram características semelhantes de suma importância para predição do mecanismo de reação. Suas conexões foram confirmadas por cálculos de caminhos de reação (IRC) e cálculos Scan. Esses cálculos permitiram a proposta de novos caminhos de reação, mostrando múltiplas possibilidades, assim sendo um estudo multiconformacional multirreacional. Todo o mecanismo para a reação foi proposto e os valores relativos de energia incluem correções de energia de ponto zero vibracionais.

Palavras-chave: química teórica, EVE + OH, C₄H₈O, Química Atmosférica, Química de Combustão.

ABSTRACT

ROCHA NUNES, Vinícius. **Multireactional Multiconformational Vinyl Ethyl Ether + OH Reaction Theoretical Study**. 2021. 77p. Thesis (Physical-Chemistry Master degree). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Aliphatic ethers have been indicated as a possibility as fuels additive, with potential to reformulate the energetic matrix. This molecule family has relevancy as much in Atmospheric Chemistry as Combustion Chemistry, and learn its reactivity is important to elucidate its behavior and modulate a precise reactional mechanism. The combustion mechanism starts by unimolecular and bimolecular reactions with OH radicals, following a hydrogen abstraction mechanism. In a similar way, at an atmospheric system, OH radicals are the mainly precursors of these ethers oxidate processes, by hydrogen abstraction mechanisms. This study, as a continuation of previous works, has focus on elucidate the EVE + OH reaction on purpose to observe the interaction of these radicals with more complex structure of the previous studied ether, now with the possibility of addition channels besides hydrogen abstraction channels. The theoretical calculations have been realized with M06-2x level and aug-cc-pVTZ basis utilizing ORCA software. In comparison with the literature, this work brings a more detailed approach to the theoretical study. By a conformational analysis together with a Boltzmann's distribution, 4 conformations have been confirmed relevant to the reaction mechanism, its respective intermediates geometries and its correspondents saddle points, that shown similarities of extreme importance to the prediction of the reaction mechanism. Its connectivity was confirmed by Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) and Scan calculations. Those calculations allowed the proposal of new reaction channels, showing multiple possibilities, setting then a multiconformational multireactional study.

Keywords: Atmospheric Chemistry, Combustion Chemistry, EVE + OH, C₄H₈O, chemical kinetics.

LISTA DA TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Coeficientes de velocidade k_1 (com o erro associado) e $k' - k'_0$. Adaptado de G.Thiault <i>et al.</i> (2002)..... | 7 |
| Tabela 2. Valores de k_1/k_{ref} e k_1 em várias concentrações de EVE e dos compostos de referência. Adaptado de G.Thiault <i>et al.</i> (2002)..... | 10 |
| Tabela 3. Medidas da razão k_1/k_2 , e coeficiente de velocidade para a reação de EVE com OH, em 298K utilizando a técnica de cinética relativa. Adaptado de ZHOU <i>et al.</i> (2006). | 12 |
| Tabela 4. Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para cada caminho de reação de EVE +OH. Adaptado de Han <i>et al.</i> (2014)..... | 21 |
| Tabela 5. Equações fundamentais da Termodinâmica Estatística utilizadas como base neste trabalho..... | 25 |
| Tabela 6. Energias absolutas, energia de ponto zero, energias absolutas com a correção epz e energias relativas entre confôrmers..... | 31 |
| Tabela 7. Fração molar dos confôrmers numa faixa de temperatura de 200 – 2500K. Não é possível descartar nenhum confôrmers do modelo teórico global sem atribuir uma margem de erro considerável aos resultados, mesmo com a clara predominância dos confôrmers 2 e 1 ao longo da faixa de temperatura abordada. | 33 |
| Tabela 8. Variação da entropia ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) para cada confôrmers em uma faixa de temperatura de 200 – 2500 K | 33 |
| Tabela 9. Variação da entalpia (kcal mol^{-1}) para cada confôrmers em uma faixa de temperatura de 200 – 2500 K | 34 |
| Tabela 10. Conjunto de possíveis siglas, ordenadas da esquerda para direita, que formularão a nomenclatura de determinada espécie. Ex.: PS(0-180)ABSC12 indica um estado de transição do canal de abstração do hidrogênio 2, carbono 1, contemplando os diedros 0-180 para a geometria do EVE..... | 37 |
| Tabela 11. Tabela comparando valores de energia para diferentes níveis de cálculo reportados. PS remete “ponto de sela” e PC, “pré-complexo” para nosso projeto, tal qual TS remete “Transition State” e IM, “Intermeditate” para Han e colaboradores..... | 40 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Gráfico do coeficiente de velocidade ($\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$, em escala logarítmica) em relação a temperatura (10^3K^{-1}). Expressão de Arrhenius dos coeficientes de velocidade para a reação de EVE + OH na faixa de temperatura de 230 – 372K. Adaptado de G. Thiault *et al* (2002).....8
- Figura 2.** Estrutura do etil vinil éter numerados seus carbonos e seus hidrogênios. Adaptado de Han *et al.* (2014).....14
- Figura 3.** Representação dos confômeros do EVE. Adaptado de Han *et al.* (2014). ... 15
- Figura 4.** Estruturas otimizadas em nível MPWB1K/6-31+G(d,p) com as distâncias de ligação demarcadas (Å) para os caminhos de reação de EVE + OH. Adaptado de Han *et al.* (2014). 17
- Figura 5.** Caminhos de reação de EVE + OH no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p): energia de barreiras DE (kcal mol^{-1}) e entalpia de reação DH (kcal mol^{-1}) calculada em 298K. Adaptado de Han *et al.* (2014)..... 19
- Figura 6.** Diagramas de caminhos de reação e suas energias relativas para reação EVE + OH. Adaptado de Han *et al.* (2014)..... 20
- Figura 7.** Gráfico da relação dos coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, em escala logarítmica) com a temperatura (10^3K^{-1}). As curvas representam as equações de Arrhenius para k_{tot} , k_{abs} e k_{add} . Adaptado de Han *et al.*, 2014..... 22
- Figura 8.** Confômero 180-180. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus..... 28
- Figura 9.** Confômero 0-180. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus. 29
- Figura 10.** Confômero 180-60. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus..... 29
- Figura 11.** Confômero 0-60. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus. 30
- Figura 12.** Gráfico da distribuição da população dos confômeros em função da temperatura. O confômero 180-180 predomina em alta temperatura e o confômero 0-180 predomina na baixa temperatura. 35

| | |
|--|----|
| Figura 13. Exemplo de geometria do EVE com a numeração dos átomos utilizada neste trabalho. Começando pelo carbono terminal do grupamento vinílico, duas numerações separadas: Em vermelho a numeração dos carbonos e em azul, dos hidrogênios..... | 36 |
| Figura 14. Estruturas de pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Essas são as conectividades propostas em nosso modelo. Distâncias intra e intermoleculares em Angstroms..... | 42 |
| Figura 15. Partindo do último ponto do cálculo IRC para PS(0-180)ABSC46 (60 pontos à esquerda do ponto de sela com tamanho de passo médio de 0,02 Å), alguns pontos do cálculo de otimização de geometria até a geometria do intermediário PC(0-180)ABSC46. | 44 |
| Figura 16a. Diagrama de energia para o confômero 0-180. O ponto zero são os reagentes isolados, usado para o cálculo das energias relativas. | 45 |
| Figura 16b. Mínimos locais em escala aumentada. Podemos entender os conjuntos de mínimos locais próximos como representando uma geometria apenas, cada qual com seu intermediário pré-barreira respectivo..... | 46 |
| Figura 17. Estruturas de pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Distâncias intra e intermoleculares em Angstroms. | 48 |
| Figura 18a. Diagrama de energia para o confômero 180-180. Todos os valores com correção de energia de ponto zero vibracional..... | 51 |
| Figura 18b. Mínimos locais dos intermediários pré-barreiras para o diagrama de energia dos canais reacionais do confômero 180-180..... | 52 |
| Figura 19. Estruturas de pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Distâncias intra e intermoleculares em Angstroms..... | 54 |
| Figura 20a. Diagrama de energia para o confômero 180-60. Todos os valores com correção de energia de ponto zero vibracional. O caminho ABSC35 não deve ser considerado, e pode ser observado a energia do produto desse caminho de reação, demarcado em -23,86 kcal mol ⁻¹ – energia similar ao produto pertencente ao diagrama de | |

| | |
|---|----|
| energia dos canais de reação do conformero 0-180 para abstração do hidrogênio análogo, aferida em $-22,23 \text{ kcal mol}^{-1}$ | 58 |
| Figura 20b. Mínimos locais dos intermediários pré-barreiras para o diagrama de energia dos canais reacionais do conformero 180-60..... | 59 |
| Figura 21. Estruturas de intermediários pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Distâncias intra e intermoleculares em angstroms..... | 62 |
| Figura 22. Análise do ângulo diedro H-C-C-H ao longo da otimização de geometria a um estado de transição para a abstração do hidrogênio 8. Se observa uma pequena torção que explica o estado de transição otimizado ser degenerado ao da abstração do hidrogênio 7..... | 66 |
| Figura 23. Gráfico da convergência de energia do processo de otimização para a abstração do hidrogênio 8 até o estado de transição. A região demarcada mostra as energias eletrônicas absolutas de cada passo de otimização no momento da torção do grupo metila. A energia eletrônica absoluta máxima do sistema durante a torção é de $2,77 \text{ kcal mol}^{-1}$ | 67 |
| Figura 24a. Diagrama de energia dos canais reacionais para o conformero 0-60. Todos os valores com correção de energia de ponto zero vibracional..... | 68 |
| Figura 24b. Mínimos locais dos intermediários pré-barreiras para o conformero 0-60..... | 69 |

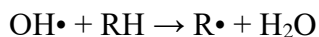
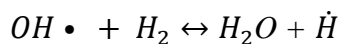
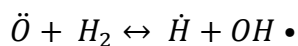
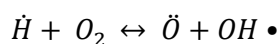
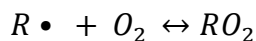
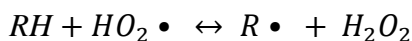
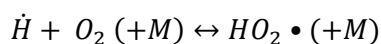
SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 . INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 . OBJETIVOS..... | 5 |
| 3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 3.1 Estudos experimentais | 6 |
| 3.2 Estudos teóricos | 13 |
| 4 . MÉTODOS COMPUTACIONAIS | 23 |
| 4.1 ChemCraft..... | 26 |
| 4.2 ORCA | 27 |
| 5 . RESULTADOS I – ANÁLISE CONFORMACIONAL..... | 28 |
| 5.1 EVE + OH e sua natureza multiconformacional | 28 |
| 5.2 Lei da Distribuição de Boltzmann | 31 |
| 6 . RESULTADOS II – REAÇÕES BIMOLECULARES..... | 36 |
| 6.1 EVE + OH: Um sistema Multiconformacional Multirreacional..... | 36 |
| 6.1.1 Nomenclatura..... | 37 |
| 6.2 Os diagramas de energia dos canais de reação | 38 |
| 6.2.1 Confômero 0-180 | 38 |
| 6.2.2 Confômero 180-180 | 46 |
| 6.2.3 Confômero 180-60 | 52 |
| 6.2.4 Confômero 0-60 | 60 |
| 7 . CONCLUSÕES | 70 |
| 8 . REFERÊNCIAS | 72 |

1 . INTRODUÇÃO

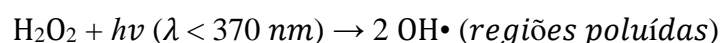
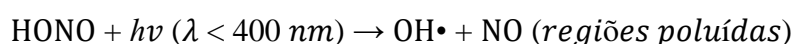
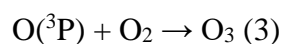
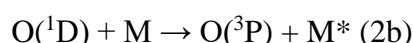
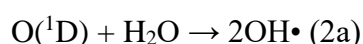
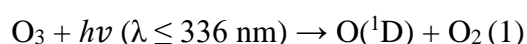
O vinil etil éter faz parte de um grupo de compostos importantes para a Química Atmosférica, os compostos orgânicos voláteis oxigenados (COVOs), mais especificamente éteres vinílicos ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$, sendo R um grupo alquila ou Ar). Esses compostos são amplamente utilizados em processos industriais e através de sua evaporação são lançados na troposfera, visto que são estruturas com altas pressões de vapor e baixos pontos de ebulição. Compostos como vinil etil éteres são preferidos como solventes e monômeros em diversos processos industriais, potencialmente menos nocivos, referente aos seus produtos e subprodutos de emissão. Em processos de polimerização, vinis éteres vem sendo alvo de polimerizações catiônicas controladas por luz visível (KOTTISH *et al.*, 2016), além da relevância da síntese de seus polímeros fluorinados usados como aditivos em estruturas sólidas poliméricas – garantindo maior termoestabilidade, resistência a solventes agressivos, impermeabilidade, ao custo de baixas concentrações – via fotocopolimerização (BONGIOVANNI *et al.*, 2003). Devido a dupla ligação em sua estrutura ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), há um aumento na suscetibilidade ao ataque eletrofílico dos principais agentes oxidantes presentes na atmosfera como OH (principal agente oxidante durante o período diurno), ozônio e NO_3 (importantes na oxidação de compostos orgânicos voláteis no período noturno) por oxidação fotoquímica, e com o aumento em quantidade desses compostos na troposfera, um estudo cinético reacional teórico e de alto detalhamento é cada vez mais requisitado para previsão de seu comportamento químico e dos seus produtos de degradação. (SCARFOGLIERO *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2012; HAN *et al.*, 2014)

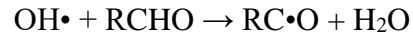
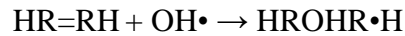
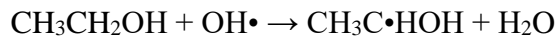
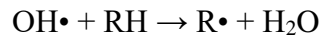
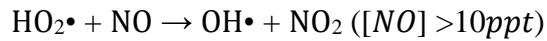
Quando observamos a Química de Combustão, vemos que a família dos éteres alifáticos é amplamente cotada e estudada, visto sua crescente demanda como nova fonte alternativa para os combustíveis fósseis. (YOON & LEE, 2012; HYMAN, 2013) Dimetil éter (DME), dietil éter (DEE), etil *terc*-butil éter (ETBE), metil *terc*-butil éter (MTBE) e outros éteres alifáticos têm sido apontados como combustíveis alternativos “limpos”, uma vez que apresentam alta octanagem e sua queima mostra reduzida emissão de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono (LIU, 2016). Etil *terc*-butil éter e metil *terc*-butil éter vem sendo usados como aditivos na gasolina e são adicionados à biomassa como fontes de oxigênio. (SQUILLACE *et al.*, 1996; BENTSEN, 2014). Seguem algumas das principais reações que controlam a cinética de combustão de moléculas orgânicas de cadeia pequena na faixa dos 900 - 1500 K, podendo ser hidrocarbonetos ou conter funções oxigenadas (CURRAN, 2018):



Esse trabalho é dentre muitos aspectos, uma continuação de estudos passados que visavam uma descrição teórica detalhada da reação de éteres alifáticos com radicais OH, motivado pelos crescentes estudos em torno dessas moléculas cotadas como novas fontes de energia, sendo cada vez mais requisitada uma descrição teórica detalhada de seus mecanismos de reação na interface da Química da Combustão e da Química Atmosférica, para melhor compreensão e previsão do comportamento dessas reações em ambientes de motores e atmosférico. Seguindo essa mesma proposta, o EVE como um éter alifático, apresenta uma estrutura molecular mais complexa comparada aos éteres anteriormente citados, principalmente pela presença de uma ligação dupla, possibilitando caminhos de adição com os radicais OH junto aos possíveis caminhos de abstração de hidrogênio, possibilitando múltiplos caminhos de reação. Além disso, devido a livre rotação do carbono vinílico adjacente ao oxigênio (CH₃=(CH)-O-) presente no EVE, novas conformações podem ser consideradas, determinando um sistema multiconformacional. Sendo esses compostos extremamente voláteis e já prevendo sua liberação em ambiente atmosférico, a principal reação desses éteres é esperada que seja a reação com radicais OH. Compostos orgânicos saturados contendo átomos de Hidrogênio são esperados que oxidem por esses radicais. A vida atmosférica desses compostos é determinada principalmente pelas constantes de velocidade em relação aos radicais OH (F. ATADINC *et al.*, 2002). A tendência dos éteres alifáticos é ter seus mecanismos de combustão iniciados por processos unimoleculares e bimoleculares via radicais OH (NASH & FRANCISCO, 1998), o que se pode esperar para a reação EVE + OH.

Seguem algumas das principais reações envolvendo radicais OH na atmosfera (OSWALDOCRUZ, 2021):





No que diz respeito a Química de Combustão, não há estudo teórico nem experimental abordando $\text{EVE} + \text{OH}$ em altas temperaturas, e há apenas um trabalho teórico, na faixa de 200 à 400 K de HAN *et al.* (HAN *et al.*, 2014), o que dá margem para preenchimento dessas lacunas presentes na literatura em uma proposta de mecanismo inédita para essa reação e destacando para a comunidade científica novos éteres alifáticos como possibilidade de combustíveis, além dos éteres alifáticos tradicionais amplamente estudados na literatura. Além disso, radicais OH são de suma importância para a Química da Combustão e Química Atmosférica. O radical OH é uma espécie altamente reativa que atua ativamente na oxidação de compostos orgânicos e em processos de combustão. Sua participação em reações atmosféricas, atuando reativamente com espécies consideradas poluentes, com potencial nocivo caso alcancem a troposfera e estratosfera, tem sido foco de muitas investigações experimentais e teóricas ao longo dos anos (A. BOTTONI *et al.*, 2001).

2 . OBJETIVOS

Este trabalho visa compreender os aspectos estruturais e de reatividade do vinil etil éter e sua reação com radicais OH em fase gasosa e assim colaborar para a interpretação de dados experimentais e do comportamento destas espécies em ambiente atmosférico e de motores.

Os objetivos específicos são:

- a. Realizar uma análise conformacional do EVE em fase gasosa;
- b. Identificar os confôrmeros mais estáveis do EVE;
- c. Identificar possíveis caminhos de reação que surgem a partir dos diversos confôrmeros da reação $\text{EVE} + \text{OH}$;
- d. Propor um mecanismo teórico considerando todas as espécies químicas pertinentes à reação $\text{EVE} + \text{OH}$ e determinando seus diagramas de energia dos canais de reação.

3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a melhor apresentação, este capítulo será dividido em duas seções, que dividem bem a bibliografia em questão: (3.1) Estudos experimentais acerca da reação bimolecular EVE + OH; (3.2) Estudos teóricos acerca da reação bimolecular EVE + OH.

3.1 Estudos experimentais

G. Thiault e colaboradores (THIAULT *et al.*, 2002) apresentaram em seu trabalho dados experimentais sobre as reações de oxidação do EVE iniciados por radicais OH e O₃. Em relação a OH, os coeficientes de velocidade foram calculados em uma faixa de temperatura de 230-372 K. Para medição, foram usados tanto um método absoluto, fluorescência induzida por laser-fotólítico de laser pulsado (do inglês, pulsed laser photolysis-laser induced fluorescence, PLP-LIF) e um método relativo, utilizando cromatografia gasosa acoplada a um detector por ionização à chama (do inglês, gas chromatography with a flame ionisation detector, GC-FID) .

Pelo método absoluto, radicais OH foram produzidos via fotólise de H₂O₂ em 248 nanômetros. As concentrações foram monitoradas em faixas de 10 μs até 5 ms via LIF pulsado. O H₂O₂ foi introduzido na célula reacional através de um fluxo de gás hélio através de uma solução de H₂O₂. O EVE foi misturado previamente com hélio em um balão volumétrico de 10L, 0,5 – 1,0% (v/v). As misturas de EVE, do precursor fotólítico (H₂O₂) e do gás de arraste (hélio) seguiram em fluxo pela célula com uma velocidade linear de 3 até 10 cm s⁻¹. As concentrações dos reagentes foram calculadas através das taxas dos fluxos de massa, temperatura e pressão em cada célula reacional.

Pelo método relativo, as constantes de velocidade relativas são aferidas, através do uso de uma bolsa de Teflon de 100L posicionada em um fotoreator. Quantidades medidas de reagentes (EVE), do precursor fotólítico (H₂O₂) e do gás de arraste (Hélio) seguiram um fluxo contínuo de ar ultra purificado, com origem em balões volumétricos até a bolsa de Teflon. Os reagentes foram monitorados pelo método analítico GC-FID.

No que diz respeito ao método absoluto, os experimentos cinéticos foram realizados sob a condição de pseudo-primeira-ordem, com uma concentração de EVE em excesso comparada à concentração de radicais OH ($[EVE]_0 > 100 \times [OH]_0$). O consumo do radical OH segue uma simples lei de velocidade: $[OH]_t = [OH]_0 e^{-k't}$, sendo $k' = k_1[EVE] + k'_0$. O coeficiente de velocidade k_1 é o coeficiente global da reação **EVE + OH** → **Produtos**, e k' é o coeficiente de velocidade de primeira-ordem do consumo de OH na presença de EVE, e por fim, k'_0 é o coeficiente de velocidade de primeira-ordem do consumo de OH sem a presença de EVE, considerando reações secundárias com H₂O₂ e difusão desses radicais OH fora da zona de detecção. O coeficiente de velocidade médio considerando todas as medições em temperatura ambiente foi determinada como $k_1 = (6,6 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os resultados de Thiault e colaboradores se encontram na **Tabela 1**.

Tabela 1. Coeficientes de velocidade k_1 (com o erro associado) e $k' - k'_0$. Adaptado de G.Thiault *et al.* (2002).

| T/K | P/Torr | [EVE]/10 ¹⁴ molécula cm ⁻³ | k' - k' ₀ / s ⁻¹ | (k ₁ ± 2σ) × 10 ⁻¹¹ |
|-----|--------|---|--|---|
| | | | | / cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹ |
| 372 | 100 | 0,12 – 1,41 | 745 – 7056 | 5,05 ± 0,29 |
| 372 | 100 | 0,20 – 1,91 | 1052 – 9290 | 5,06 ± 0,31 |
| 348 | 100 | 0,26 – 1,87 | 1683 – 10708 | 5,73 ± 0,13 |
| 323 | 100 | 0,21 – 1,99 | 1454 – 12942 | 6,23 ± 0,17 |
| 298 | 285 | 0,76 – 3,37 | 5256 – 23675 | 6,88 ± 0,26 |
| 298 | 30 | 0,21 – 1,13 | 2031 – 8474 | 7,13 ± 0,23 |
| 298 | 100 | 0,45 – 3,52 | 3302 – 24602 | 6,98 ± 0,15 |
| 298 | 100 | 0,31 – 1,70 | 2124 – 12133 | 7,14 ± 0,49 |
| 298 | 100 | 0,20 – 2,21 | 1294 – 14542 | 6,66 ± 0,25 |
| 298 | 100 | 0,34 – 2,24 | 2220 – 14969 | 6,53 ± 0,45 |
| 298 | 100 | 0,26 – 2,33 | 1431 – 16466 | 6,84 ± 0,37 |
| 272 | 30 | 0,16 – 1,36 | 1589 – 11765 | 8,49 ± 0,23 |
| 272 | 320 | 0,32 – 2,25 | 2677 – 17162 | 7,77 ± 0,26 |
| 272 | 100 | 0,19 – 2,14 | 1706 – 17032 | 8,03 ± 0,21 |
| 272 | 100 | 0,34 – 2,53 | 2257 – 19430 | 7,64 ± 0,51 |
| 252 | 100 | 0,14 – 1,44 | 1426 – 12586 | 9,06 ± 0,34 |
| 252 | 100 | 0,35 – 2,75 | 2521 – 24091 | 8,61 ± 0,37 |
| 240 | 100 | 0,17 – 1,81 | 1665 – 17675 | 9,68 ± 0,25 |
| 233 | 100 | 0,19 – 2,36 | 2187 – 24850 | 10,78 ± 0,24 |
| 230 | 100 | 0,17 – 1,67 | 2137 – 18684 | 10,97 ± 0,19 |

A expressão de Arrhenius foi determinada como $k_1 = (1,55 \pm 0,25) \times 10^{-11} \exp[(445 \pm 13)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A **Figura 1** mostra um comportamento não Arrhenius da reação, quando o coeficiente de velocidade cresce com a diminuição da temperatura. O comportamento não-Arrhenius é observado em diversos tipos de reações como as de transferência de hidrogênio e halogênios (CLARK & DOVE, 1973; COUTINHO *et al.*, 2015, 2017, 2018), processos catalíticos enzimáticos (ROY *et al.*, 2017), reações bimoleculares com radicais OH (ZELLNER, 1979) dentre outras, majoritariamente na baixa faixa de temperatura. Na vasta parte dos casos, o comportamento não-Arrhenius está relacionado a fenômenos de tunelamento (SILVA *et al.*, 2013), ou ainda fruto das contribuições entrópicas em função da temperatura (ROY *et al.*, 2017).

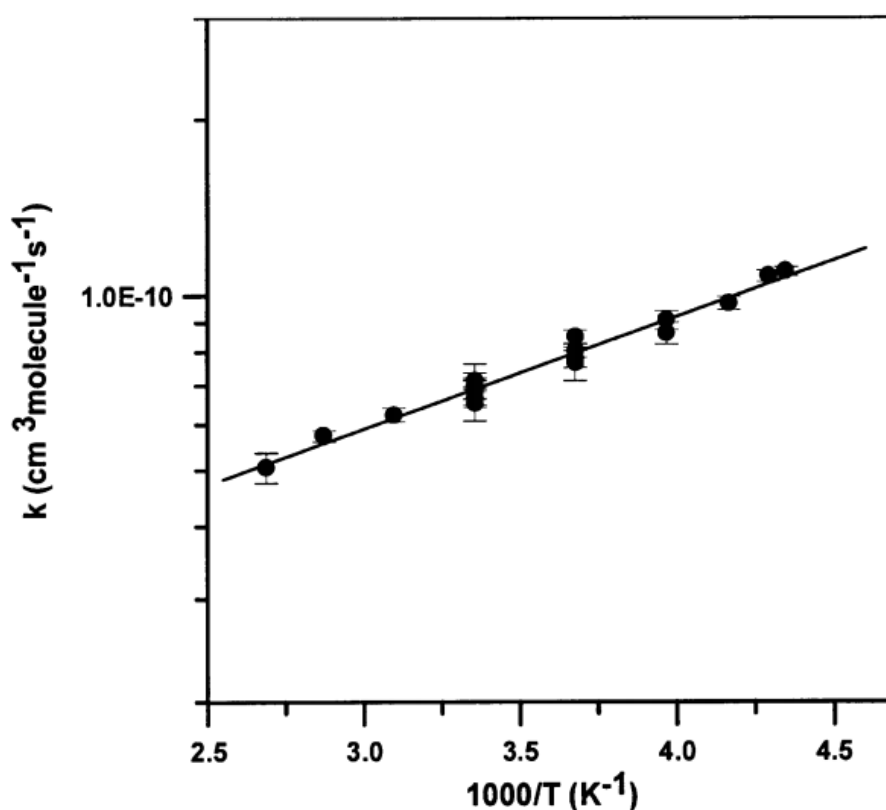


Figura 1. Gráfico do coeficiente de velocidade ($\text{cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, em escala logarítmica) em relação a temperatura (10^3 K^{-1}). Expressão de Arrhenius dos coeficientes de velocidade para a reação de EVE + OH na faixa de temperatura de 230 – 372K. Adaptado de G. Thiault *et al* (2002).

Já no método relativo, duas reações são estudadas, aferindo k_1 através do k_{ref} de referência, que representam os coeficientes de velocidade das reações **EVE + OH** → **Produtos** e **Referência + OH** → **Produtos**, respectivamente. E assumindo que os compostos serão consumidos apenas pela reação com OH, a expressão pode ser considerada:

$$\ln([\text{EVE}]_0 / [\text{EVE}]_t) = k_1 / (k_{\text{ref}} \ln([\text{ref}]_0 / [\text{ref}]_t))$$

O coeficiente de velocidade k_1 foi calculado apenas a (298 ± 3) K e em 760 Torr, relativo ao k_{ref} da reação de OH com isopreno e 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno. Logo, não foi possível a extrapolação de uma curva de Arrhenius para esse método. O coeficiente de velocidade k_1 foi determinado por uma média entre os vários experimentos realizados, sendo $k_1 = (7,3 \pm 0,9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o que de fato representa um bom acordo entre os métodos desse trabalho, em temperatura ambiente. É importante ressaltar que esse trabalho afirma que a incerteza adotada foi de 2σ , e por isso, foi adicionado uma margem de 10% nos coeficientes de velocidade das referências, porém não fica claro como essa parametrização foi feita e nem como isso impacta nos cálculos desses coeficientes. G. Thiault e colaboradores (THIAULT *et al.*, 2002) alegam que esse trabalho é o primeiro na literatura a quantificar o coeficiente de velocidade para a reação de EVE + OH. A **Tabela 2** a seguir contempla os valores calculados:

Tabela 2. Valores de k_1/k_{ref} e k_1 em várias concentrações de EVE e dos compostos de referência. Adaptado de G.Thiault *et al.* (2002).

| [EVE] (ppm) | Referência | [Referência] (ppm) | $(k_1/k_{ref})^a$ | $k_1/ \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
|----------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------|---|
| 37 | Isopreno | 37 | $0,69 \pm 0,03$ | $6,92 \times 10^{-11}$ |
| 55 | Isopreno | 55 | $0,70 \pm 0,02$ | $7,05 \times 10^{-11}$ |
| 46 | 2,3-Dimetilbuta-1,3- dieno | 46 | $0,59 \pm 0,03$ | $7,38 \times 10^{-11}$ |
| 55 | 2,3-Dimetilbuta-1,3- dieno | 55 | $0,62 \pm 0,02$ | $7,76 \times 10^{-11}$ |
| Valor médio | | | | $(7,3 \pm 0,9) \times 10^{-11}$ |

^a Os erros referentes aos valores são duas vezes o desvio padrão e surgem pelo método dos quadrados-mínimos aplicado aos resultados e não incluem o erro estimado.

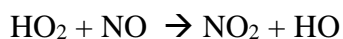
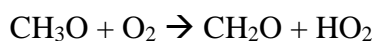
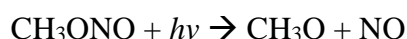
Shouming Zhou e colaboradores (ZHOU *et al.*, 2006) desenvolveram seu trabalho experimental em uma câmara cilíndrica revestida por uma camada de vidro de borossilicato, fechada nas duas extremidades por superfícies de alumínio revestido de Teflon. Os reagentes são homoganeamente misturados através de um ventilador magnético de Teflon, acoplado na parte interna da câmara. Dois tipos de lâmpadas foram utilizados, 18 lâmpadas fluorescentes distribuídas igualmente por fora do reator principal, e 3 lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão alocadas dentro de um tubo de quartzo instalada no centro do reator principal. As lâmpadas podem ser remanejadas individualmente, podendo variar a intensidade da luz além da velocidade da produção de radicais via fotólise. Um espectrômetro FTIR (Nicolet Magna 550) foi acoplado

internamente na câmara de reação, possibilitando o monitoramento *in situ* dos reagentes na faixa do infravermelho de 4000 – 700 cm⁻¹.

Nesse estudo, de forma semelhante ao método relativo citado anteriormente, foram determinados os coeficientes de velocidade da reação de EVE + OH → Produtos, sendo k_1 o coeficiente de velocidade referente a essa reação. Já para os compostos de referência, na reação Referência + OH → Produtos, k_2 é determinado. É relatado que há perda de EVE pela interação com a parede da câmara de reação por um mecanismo de hidrólise via catálise ácida, além disso, por consumo no escuro do composto, sendo essa última causa não muito bem explicada experimentalmente, a não ser que é responsável por 5 a 10% do decaimento médio de EVE. Assim, se determina um k_3 para a reação de EVE (consumo no escuro e interações com a parede do reator) → Produtos. Com isso uma equação pode ser formulada para calcular k_1 :

$$\ln\{[EVE]_{t_0} / [EVE]_t\} - k_3(t-t_0) = (k_1/k_2) \ln \{[referência]_{t_0} / [referência]_t\}$$

A fotólise do metil nitrato (CH₃ONO) foi realizada para produção de radicais OH através do seguinte mecanismo, de forma semelhante citada anteriormente:



Os valores de k_2 para as referências utilizadas foram, k_2 (isobuteno, 298K) = 5,14 × 10⁻¹¹ e k_2 (isopreno, 298K) = 1,01 × 10⁻¹⁰ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, com um erro quotado em 2σ mais um adicional de 20% para cobrir incertezas nos valores dos coeficientes de velocidade para as referências. A relação desses valores pertinente a essa revisão se encontra na **Tabela 3** a seguir.

Tabela 3. Medidas da razão k_1/k_2 , e coeficiente de velocidade para a reação de EVE com OH, em 298K utilizando a técnica de cinética relativa. Adaptado de ZHOU *et al.* (2006).

| Referência | (k_1/k_2) | $10^{-11} k_1 / \text{cm}^3$ $\text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
|------------|-----------------|--|
| Isobuteno | $1,54 \pm 0,03$ | $7,91 \pm 1,60$ |
| Isopreno | $0,76 \pm 0,03$ | $7,66 \pm 1,58$ |

Zhou e colaboradores (ZHOU *et al.*, 2006) determinaram, por uma média dos coeficientes calculados nos experimentos em 298K, um $k_1 (\text{OH} + \text{EVE}) = (7,79 \pm 1,71) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nesse estudo, pela limitação imposta pela temperatura única de 298K, não foi determinada uma expressão de Ahrrenius.

Para o nosso conhecimento, esses estudos experimentais são os únicos a abordar o tema proposto nesse trabalho nas últimas duas décadas, reforçando a ideia de que há claramente espaço para mais estudos experimentais entorno da reação EVE + OH. Nos demais trabalhos experimentais presentes na literatura, são estudadas reações do EVE com outros reagentes típicos do ambiente atmosférico, como ozônio e nitrato, reportados por Michael Scarfogliero e colaboradores (SCARFOGLIERO *et al.*, 2006) e Dandan Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2012).

3.2 Estudos teóricos

Há apenas um estudo computacional em torno da reação $EVE + OH$, nas últimas duas décadas, relatado por Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2014). O método da teoria do funcional de densidade MPWB1K (ZHAO & TRUHLAR, 2004) com a base 6-31+G(d,p) foi utilizada para os cálculos de otimização de geometria de todos os pontos estacionários. Cálculos de coordenada de reação intrínseca (do inglês, Intrinsic reaction coordinates, IRC) (GONZALEZ & SCHLEGEL, 1989) foram utilizados para estabelecer conexão entre reagentes, estados estacionários e produtos. Han e colaboradores relatam que para uma melhor descrição energética das barreiras reacionais, os cálculos foram refeitos com a base 6-311++G(3df,2p), com o mesmo método citado anteriormente. Todos os cálculos foram feitos com o software Gaussian03 (FRISCH *et al.*, 2003).

Nesse trabalho, foram determinados 10 possíveis caminhos de reação para cada conformero, sendo 2 caminhos de adição de OH nos carbonos sp^2 (2 caminhos possíveis a menos propostos nesse projeto) e 8 caminhos de abstração de hidrogênio via radicais OH. É válido ressaltar que nas abstrações de hidrogênio referentes ao H4, H5, H7 e H8 (**Figura 2**) Han e colaboradores consideraram dois estados de transição distintos para cada conjunto de hidrogênios quimicamente equivalentes, mesmo que a simetria assegure a degenerescência desses dois caminhos de reação. Isso não ocorre nos caminhos de adição, sendo considerados apenas um estado de transição para cada adição nos carbonos do grupamento vinílico.

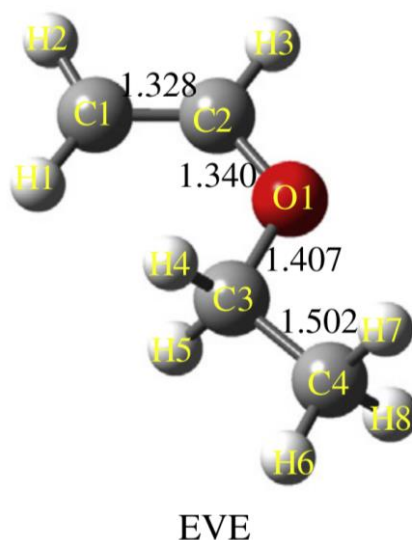
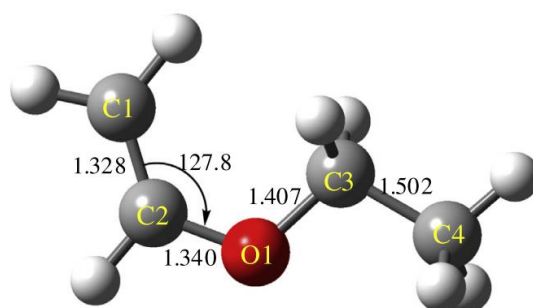


Figura 2. Estrutura do etil vinil éter numerados seus carbonos e seus hidrogênios. Adaptado de Han *et al.* (2014).

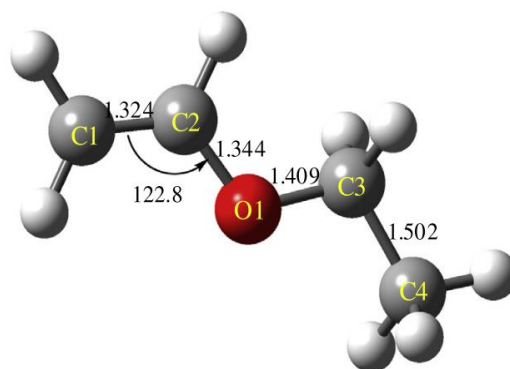
Os coeficientes de velocidade foram calculados com o software MESMER (ROBERTSON *et al.*, 2008) e as densidades dos estados foram calculadas pelo método clássico. O método RRKM simples (método para cálculo de coeficientes de velocidade variacionais micro canônicos, onde $k(E)$ é uma expressão do coeficiente de velocidade de determinado caminho reacional em função da energia de densidade de estados) foi utilizado para calcular os coeficientes de velocidade de R3-R5 e R8-R10, enquanto o método Mesmer ILT (do inglês, Inverse Laplace Transforms) foi aplicado para R1, R2, R6 e R7. A técnica ILT é geralmente utilizada quando não há uma barreira energética bem definida, como em casos de reações entre radicais e não-adiabáticas. O formalismo matemático utilizado pela técnica ILT para derivar os coeficientes de velocidade, $k(E)$ s, se baseia na expressão de Arrhenius extrapolada do sistema, ou seja, a qualidade das $k(E)$ s será altamente dependente da qualidade da expressão de Arrhenius (ROBERTSON *et al.*, 2008).

Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2014) consideraram apenas 2 confôrmeros em seu estudo, levando em consideração a livre rotação do carbono vinílico adjacente ao oxigênio na determinação dessas estruturas distinguíveis. Diferentemente do estudo proposto em nosso projeto, onde foram determinados 4 confôrmeros distinguíveis, as 1 ivres rotações existentes no carbono sp^3 adjacente ao oxigênio do EVE não foram

consideradas e por consequência, a combinação dessas possíveis rotações também foram negligenciadas. A soma da energia eletrônica mais a energia de ponto zero para o conformero S-cis (esquema 1) foi calculada em $-145706,128 \text{ kcal mol}^{-1}$ e para o conformero S-trans (esquema 2), $-145704,245 \text{ kcal mol}^{-1}$. A estrutura referente ao conformero 180-180 é a mais estável, sendo unicamente considerada para o estudo cinético da reação $\text{EVE} + \text{OH}$, podendo ser vista na **Figura 3** a seguir.



Esquema 1



Esquema 2

Figura 3. Representação dos conformeros S-cis e S-trans, respectivamente. Adaptado de Han *et al.*, 2014.

Para os caminhos de adição, o ataque do radical OH aos carbonos C1 e C2 partem de um mesmo pré-complexo (representada na Figura. 4, IM01 ou IM02, sendo estruturas indistinguíveis segundo os autores), as energias de barreira e a exotermia dos caminhos de adição C1 e C2 foram determinadas em +1,81, +0,01 e +23,61, +24,98 kcal mol⁻¹, respectivamente. Para os caminhos de abstração de hidrogênio, o ataque dos radicais OH nos hidrogênios H3, H7 e H8 partem da mesma estrutura pré-complexa (representada na Figura 4., como IM05 ou IM09 ou IM010). Segundo os autores, a formação de IM6 e IM7 (R6 e R7 respectivamente) são os caminhos de reação mais favoráveis, sendo as energias relativas -2,42 e -2,23 kcal mol⁻¹, respectivamente. As energias das barreiras e exotermia de R6 e R7 são +0,79 e +0,60 kcal mol⁻¹, +18,94 e +19,13 kcal mol⁻¹, respectivamente. Han e colaboradores fazem uma análise termodinâmica dos caminhos de reação em termos da variação de entalpia e também apresenta os valores de barreira para cada canal abordado, junto da proposta de um diagrama de energia para os canais reacionais (**Figuras 5 e 6**, respectivamente). Nesse trabalho teórico, as estruturas indistinguíveis possuem nomenclaturas diferentes pois cálculos foram realizados para cada caminho reacional individualmente. As geometrias otimizadas de todas as estruturas relacionadas podem ser consultadas na **Figura 4**.

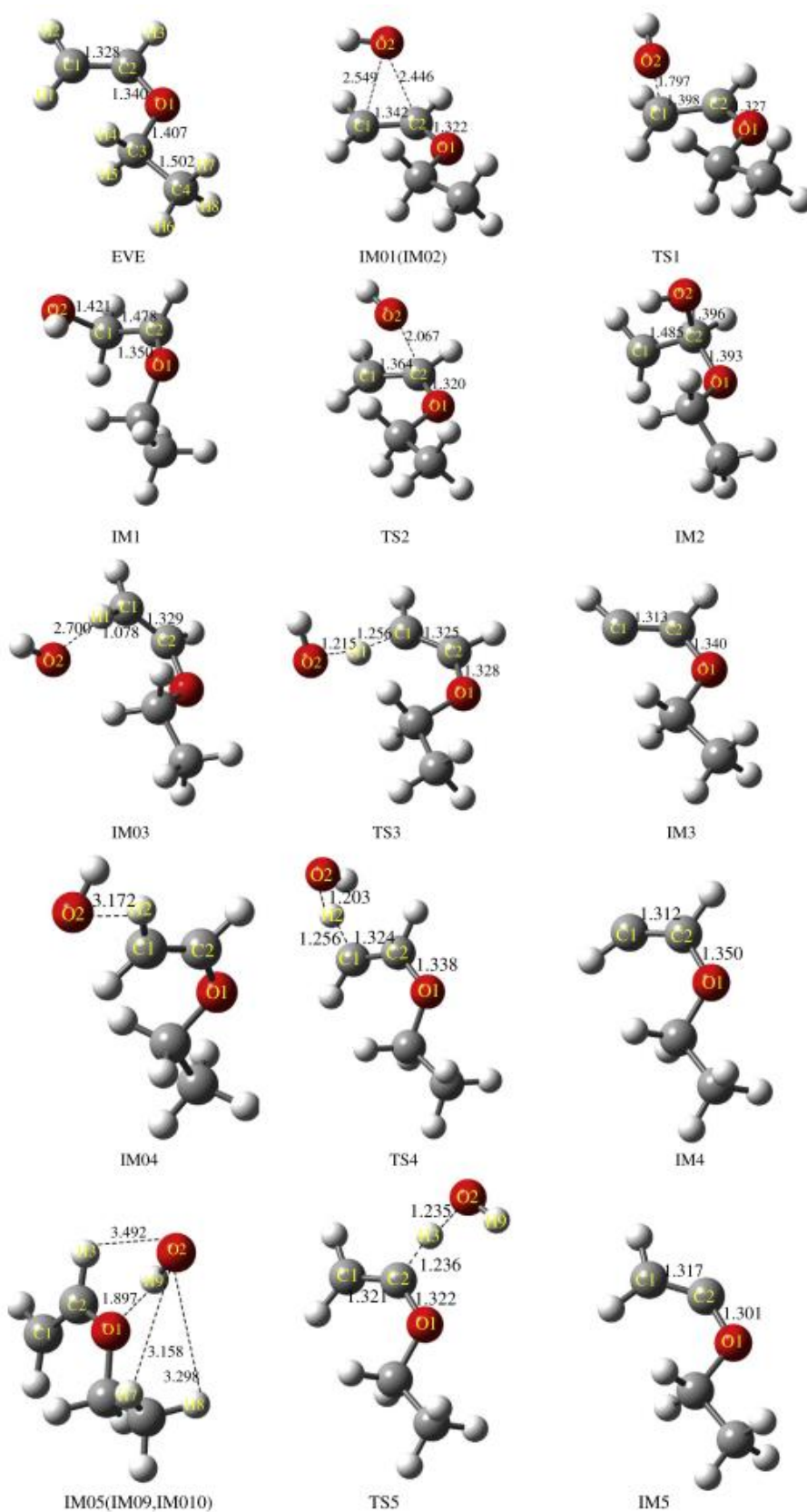


Figura 4. Estruturas otimizadas em nível MPWP1K/6-31+G(d,p) com as distâncias de ligação demarcadas (Å) para os caminhos de reação de EVE + OH. Adaptado de Han *et al.* (2014)

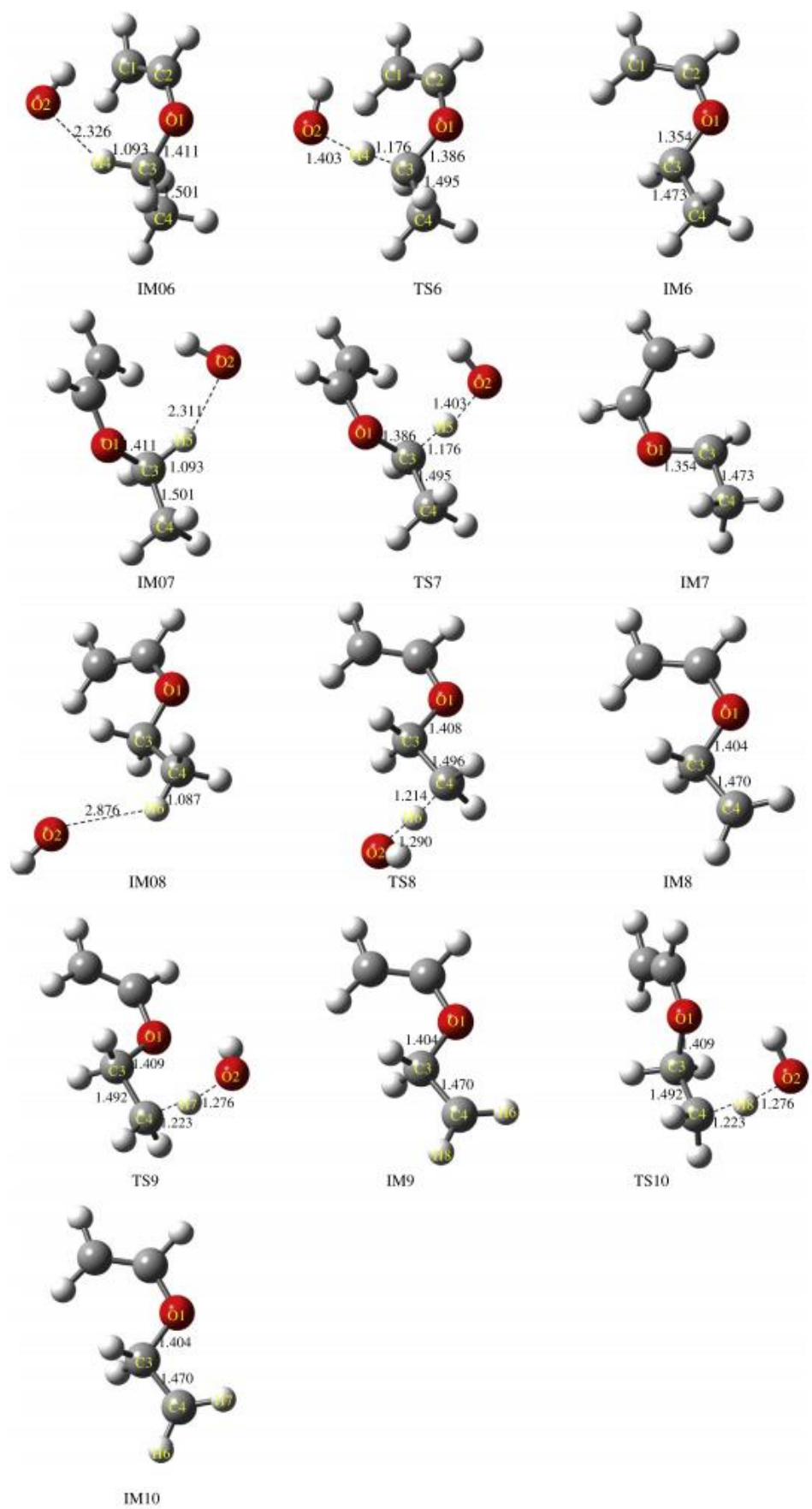


Figura 4. (continuação)

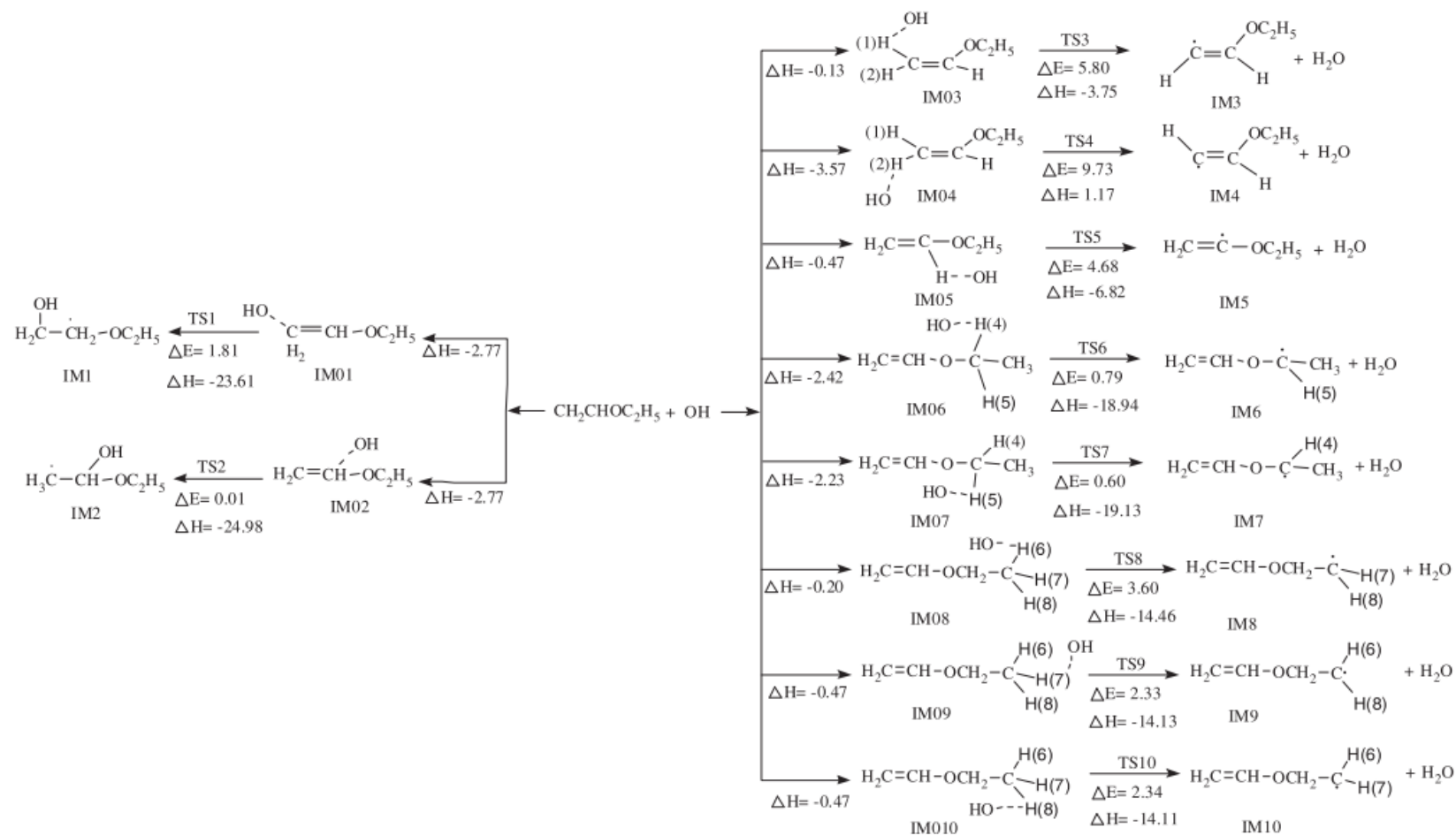


Figura 5. Caminhos de reação de EVE + OH no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p): energia de barreiras ΔE (kcal mol^{-1}) e entalpia de reação ΔH (kcal mol^{-1}) calculada em 298K. Adaptado de Han *et al.* (2014)

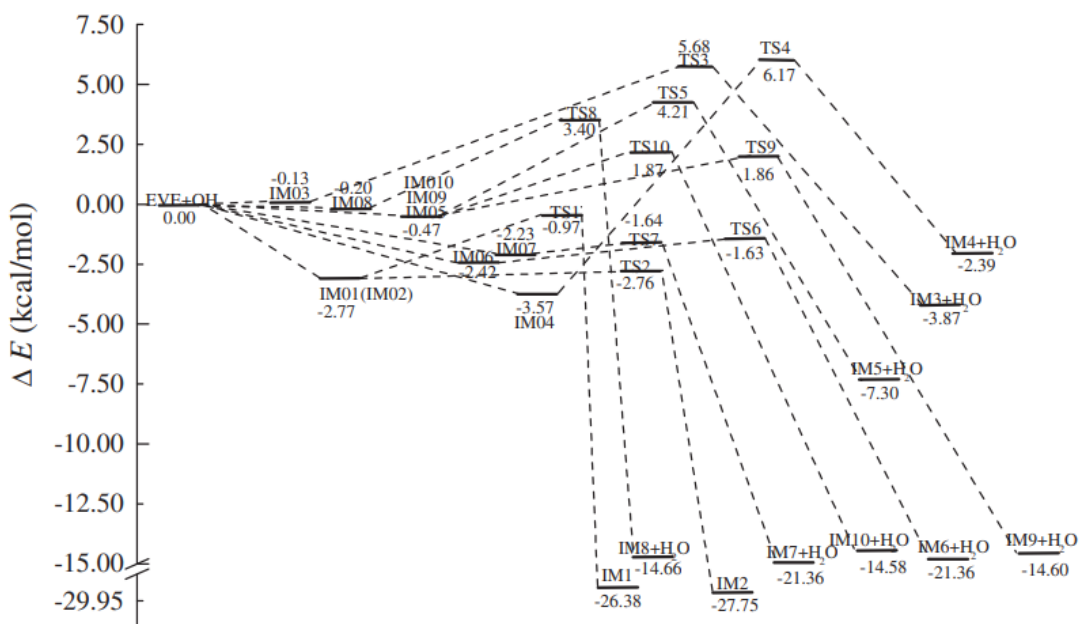


Figura 6. Diagramas de caminhos de reação e suas energias relativas para reação EVE + OH. Adaptado de Han *et al.* (2014).

Os coeficientes de velocidade foram determinados num intervalo de temperatura de 250 – 400 K. Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2014) comparam os 10 canais de reação e confirmam que os caminhos de adição R1 e R2 assim como os caminhos de abstração de hidrogênio R6 e R7 são os caminhos mais favoráveis. Essa conclusão está de acordo com os dados termodinâmicos apresentados. A curva dos coeficientes de velocidade de abstração (**Figura 7.**) possuem um comportamento não-Ahrrenius na faixa de 250 - 400K, ou seja, há aumento na constante de velocidade global com a diminuição da temperatura na faixa estudada, visto que o k_{add} quase não varia. A equação de Ahrrenius para as constantes de velocidades globais foi determinada como $k_{tot} = 6,27 \times 10^{-12} \exp(611,5/T)$, onde “ k_{tot} ” é o coeficiente de velocidade global. Para 298 K e 760 Torr, $k_{tot} = 6,27 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A relação de todos os coeficientes de velocidades calculados pode ser vista na **Tabela 4**.

Tabela 4. Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para cada caminho de reação de EVE +OH. Adaptado de Han *et al.* (2014)

| k_{tot} | k_{R10} | k_{R9} | k_{R8} | k_{R7} | k_{R6} | k_{R5} | k_{R4} | k_{R3} | k_{R2} | k_{R1} | |
|--|--|--|---|--|--|--|--|--|--|--|----------------|
| $1,05 \times 10^{-15}$ | $4,62 \times 10^{-15}$ | $4,88 \times 10^{-15}$ | $8,49 \times 10^{-16}$ | $3,60 \times 10^{-11}$ | $3,60 \times 10^{-11}$ | $8,21 \times 10^{-17}$ | $8,11 \times 10^{-20}$ | $3,32 \times 10^{-19}$ | $1,64 \times 10^{-11}$ | $1,64 \times 10^{-11}$ | 250 K |
| $4,93 \times 10^{-11}$ | $5,83 \times 10^{-15}$ | $6,15 \times 10^{-15}$ | $1,51 \times 10^{-15}$ | $8,31 \times 10^{-12}$ | $8,31 \times 10^{-12}$ | $1,23 \times 10^{-16}$ | $1,45 \times 10^{-19}$ | $5,69 \times 10^{-19}$ | $1,63 \times 10^{-11}$ | $1,63 \times 10^{-11}$ | 275 K |
| $4,62 \times 10^{-11}$ | $6,23 \times 10^{-15}$ | $6,58 \times 10^{-15}$ | $1,83 \times 10^{-15}$ | $6,83 \times 10^{-12}$ | $6,83 \times 10^{-12}$ | $1,37 \times 10^{-16}$ | $1,72 \times 10^{-19}$ | $6,67 \times 10^{-19}$ | $1,63 \times 10^{-11}$ | $1,62 \times 10^{-11}$ | 285 K |
| $4,50 \times 10^{-11}$ | $6,56 \times 10^{-15}$ | $6,93 \times 10^{-15}$ | $2,16 \times 10^{-15}$ | $5,99 \times 10^{-12}$ | $5,99 \times 10^{-12}$ | $1,50 \times 10^{-16}$ | $1,99 \times 10^{-19}$ | $7,62 \times 10^{-19}$ | $1,62 \times 10^{-11}$ | $01,68 \times 10^{-11}$ | 295 K |
| $4,53 \times 10^{-11}$ | $6,65 \times 10^{-15}$ | $7,02 \times 10^{-15}$ | $2,27 \times 10^{-15}$ | $5,76 \times 10^{-12}$ | $5,76 \times 10^{-12}$ | $1,54 \times 10^{-16}$ | $2,07 \times 10^{-19}$ | $7,89 \times 10^{-19}$ | $1,61 \times 10^{-11}$ | $1,77 \times 10^{-11}$ | 298 K |
| $4,39 \times 10^{-11}$ | $6,70 \times 10^{-15}$ | $7,08 \times 10^{-15}$ | $2,34 \times 10^{-15}$ | $5,60 \times 10^{-12}$ | $5,60 \times 10^{-12}$ | $1,56 \times 10^{-16}$ | $2,12 \times 10^{-19}$ | $8,07 \times 10^{-19}$ | $1,62 \times 10^{-11}$ | $1,65 \times 10^{-11}$ | 300 K |
| $4,02 \times 10^{-11}$ | $7,10 \times 10^{-15}$ | $7,52 \times 10^{-15}$ | $3,19 \times 10^{-15}$ | $3,90 \times 10^{-12}$ | $3,90 \times 10^{-12}$ | $1,75 \times 10^{-16}$ | $2,70 \times 10^{-19}$ | $9,93 \times 10^{-19}$ | $1,62 \times 10^{-11}$ | $1,61 \times 10^{-11}$ | 325 K |
| $3,71 \times 10^{-11}$ | $7,02 \times 10^{-15}$ | $7,45 \times 10^{-15}$ | $3,93 \times 10^{-15}$ | $2,66 \times 10^{-12}$ | $2,66 \times 10^{-12}$ | $1,77 \times 10^{-16}$ | $3,10 \times 10^{-19}$ | $1,10 \times 10^{-18}$ | $1,59 \times 10^{-11}$ | $1,59 \times 10^{-11}$ | 350 K |
| $3,48 \times 10^{-11}$ | $6,52 \times 10^{-15}$ | $6,94 \times 10^{-15}$ | $4,43 \times 10^{-15}$ | $1,77 \times 10^{-12}$ | $1,77 \times 10^{-12}$ | $1,67 \times 10^{-16}$ | $3,31 \times 10^{-19}$ | $1,13 \times 10^{-18}$ | $1,56 \times 10^{-11}$ | $1,56 \times 10^{-11}$ | 375 K |
| $3,27 \times 10^{-11}$ | $5,75 \times 10^{-15}$ | $6,13 \times 10^{-15}$ | $4,64 \times 10^{-15}$ | $1,16 \times 10^{-12}$ | $1,16 \times 10^{-12}$ | $1,49 \times 10^{-16}$ | $3,36 \times 10^{-19}$ | $1,09 \times 10^{-18}$ | $1,52 \times 10^{-11}$ | $1,51 \times 10^{-11}$ | 400 K |
| $6,27 \times 10^{-12}$ | $9,82 \times 10^{-15}$ | $1,06 \times 10^{-14}$ | $9,3 \times 10^{-14}$ | $7,76 \times 10^{-15}$ | $7,76 \times 10^{-15}$ | $4,76 \times 10^{-16}$ | $3,99 \times 10^{-18}$ | $9,12 \times 10^{-18}$ | $1,38 \times 10^{-11}$ | $1,34 \times 10^{-11}$ | Equação |
| exp(611,5/T) | exp(-139,4/T) | exp(-146,6/T) | exp(-1128/T) | exp(1996/T) | exp(1996/T) | exp(-369,6/T) | exp(-911,6/T) | exp(-761,1/T) | exp(46,27/T) | exp(58,92/T) | |

Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2014) concluem em seu trabalho que os caminhos de adição dominam a cinética global da reação. Vale ressaltar que o modelo cinético proposto não considerou todos os confôrmeros possíveis, e que os caminhos de reação R6 e R7 são os mesmos em termos de coeficientes de velocidade, confirmando a degenerescência dos caminhos nos hidrogênios H4 e H5, citados anteriormente. Com os valores calculados, uma curva de Arrhenius foi proposta para os canais de adição, abstração e reação global, na faixa de 232 – 400 K, como mostra a **Figura 7**:

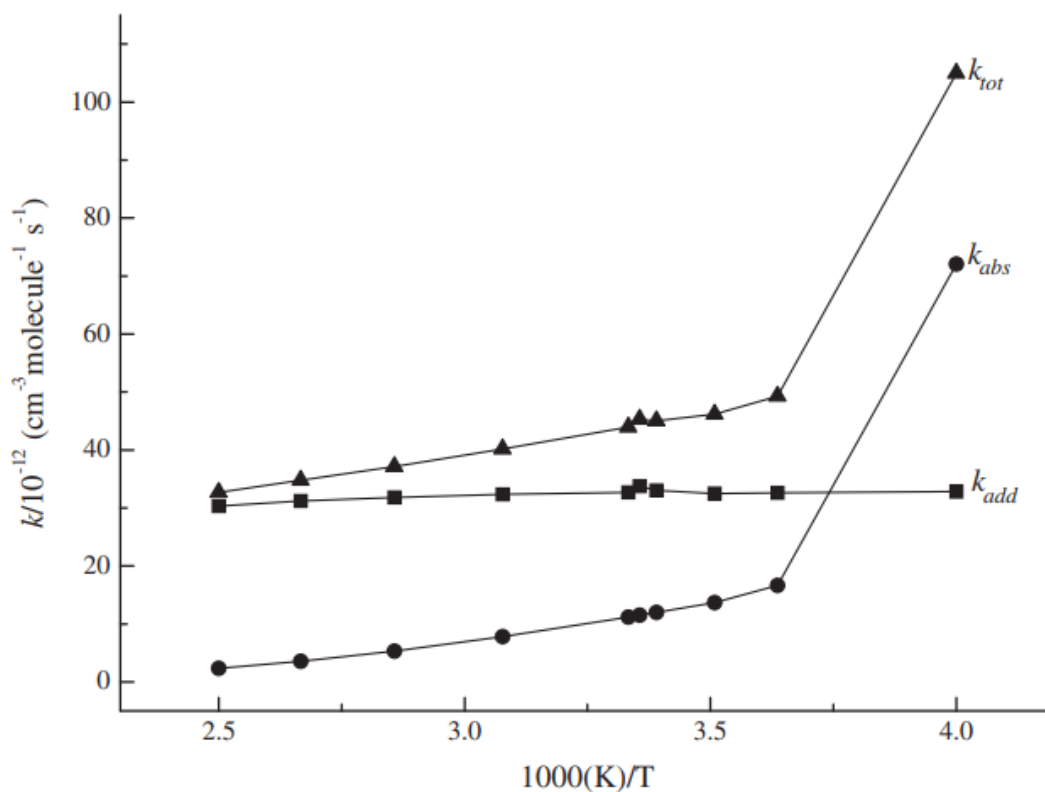


Figura 7. Gráfico da relação dos coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, em escala logarítmica) com a temperatura (10^3 K^{-1}). As curvas representam as equações de Arrhenius para k_{tot} , k_{abs} e k_{add} . Adaptado de Han *et al.*, 2014.

4 . MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Cálculos teóricos foram realizados no nível de teoria M06-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2008), adotando a base aug-cc-pVTZ (KENDALL et al., 1992) para a reação EVE + OH. Esse nível de teoria foi proposto para melhor determinação da barreira, pela incorporação do 2X (ZHAO & TRUHLAR, 2008) e tem sido satisfatoriamente aplicado em nosso laboratório para o estudo de termodinâmica e cinética das reações (BARBOSA et al., 2014; RODRIGUES-SANTOS et al., 2015; JESUS et al., 2020; SAMMARITANO et al., 2020). Na literatura, os funcionais M06-2X, MP2, B3LYP , e em alguns casos, MP1WK são relatados em diversos estudos envolvendo éteres alifáticos, como em estudos teóricos da reação DME + OH dentro outras (FRANCISCO, 1999; ATADINÇ et al, 2002; ZAVALA-OSEGUERA et al., 2009; CARR et al., 2013; LIN et al., 2015; ZHOU et al., 2010; HAN et al., 2014; TOMMASO et al., 2015). Zavala-Oseguera e colaboradores relatam que o uso do funcional M05-2X proporcionou melhores resultados de energias de ativação – o que pode se esperar para o M06-2X – para reação DME + OH, comparado ao nível CCSD(T)//BHandHLYP reportado (ZAVALA-OSEGUERA et al., 2009). Pontos estacionários foram localizados e caracterizados pelas correspondentes frequências vibracionais (calculados no mesmo nível adotado nas otimizações de geometria) junto a cálculos single-point em nível de teoria DFT, utilizando o programa ORCA 4.1 (NEESE, 2011).

Uma espécie química qualquer, com N átomos, sendo a posição de cada átomo descrita no espaço através de três coordenadas, representa um sistema que mostra 3N coordenadas. Se for assumido que nenhuma força atua sobre o sistema, exceto as forças entre os átomos, então a energia potencial do sistema dependerá das coordenadas relativas entre os átomos, mas não das coordenadas relativas à posição e à direção. Considerando somente as coordenadas vibracionais, o sistema será descrito por 3N-6 coordenadas internas (ou 3N-5, se o sistema for linear).

Mínimos de energia são caracterizados quando as derivadas primeiras em relação às coordenadas internas são nulas e suas derivadas segundas são positivas. Para um máximo local ou global de energia, devem ser iguais à zero as derivadas primeiras e menores do que zero, as derivadas segundas (HOUSTON, 2006; STEINFELD, 1998).

Pontos de sela, por sua vez, são caracterizados como um ponto de máximo na direção da coordenada de reação e como um ponto de mínimo com relação à qualquer outra coordenada interna do sistema e, por isso, apresentam as derivadas primeiras nulas, uma única componente da matriz de derivadas segundas negativa e todas as demais componentes positivas. Decorrente disso, uma única frequência vibracional imaginária deve ser esperada para pontos de sela e o movimento resultante, correspondente ao modo vibracional, deve estar relacionado à coordenada de reação.

Pontos de sela foram localizados e caracterizados pela presença da frequência imaginária e pela inspeção do modo vibracional correspondente à frequência imaginária. Caminhos de reação foram calculados utilizando o algoritmo IRC (*intrinsic reaction path*) (FUKUI, 1981; HRATCHIAN, 2005).

Propriedades termoquímicas foram calculadas utilizando os modelos de gás ideal, oscilador harmônico e rotor rígido, de acordo com as expressões convencionais da Termodinâmica Estatística. A função de partição total é dada pelo produto das funções de partição associados aos movimentos translacional, rotacional, vibracional e eletrônico:

$$Q_{total} = Q_{trans}Q_{vib}Q_{rot}Q_{eletr} \quad (1)$$

$$Q_{total} = \frac{q_{total}^N}{N!} \quad (2)$$

As equações para as funções de partição baseadas no *ensemble* de coordenadas V, T e N e outras funções de estado são dadas na **Tabela 5**. Baseadas nestas funções de partição, podemos calcular a energia interna e entropia, cujas expressões são mostradas também na **Tabela 5** (CRAMER, 2004; HILL, 1986).

Tabela 5. Equações fundamentais da Termodinâmica Estatística utilizadas como base neste trabalho.

| | Funções de partição (q) | U | S |
|--|---|--|--|
| Translacional | $\left(\frac{2\pi mk_bT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$ | $\frac{3}{2}RT$ | $R\{\ln q_{trans} + 2,5\}$ |
| Rotacional (Diatômica) | $\frac{k_bT}{\sigma B}$ | RT | $R\left\{\ln\left(\frac{k_bT}{\sigma B}\right) + 1\right\}$ |
| Rotacional (Poliatômica) | $\frac{\sqrt{\pi I_a I_b I_c}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_b T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ | $\frac{3}{2}RT$ | $R\left\{\ln\left[\frac{\sqrt{\pi I_a I_b I_c}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_b T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{3}{2}\right\}$ |
| Vibracional (Diatômica) | $\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_bT}}}$ | $R \frac{h\nu}{k_b} \left(1 - \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_bT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_bT}}}\right)$ | $R \left[\frac{h\nu}{k_b} \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{k_bT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_bT}}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_bT}}\right) \right]$ |
| Vibracional (Poliatômica) | $\prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_bT}}}$ | $R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{k_b} \left[\frac{h\nu_i}{k_b} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_bT}}\right) \right]$ | $\sum_{i=1}^{3N-6} S_i$ |
| Eletrônica | g | $RT \sum g_i(\varepsilon/k_bT) \frac{e^{-\varepsilon/k_bT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_bT}}$ | $R \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_bT} + R \frac{\sum g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{k_bT}\right) e^{-\varepsilon_i/k_bT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_bT}}$ |

Baseado na energia interna, podemos calcular a entalpia:

$$H - H(0) = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial B} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right) \quad (3)$$

E podemos chegar finalmente na expressão para a energia livre de Gibbs, que juntamente com as outras, foram utilizadas neste trabalho:

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (4)$$

Nas próximas seções, será apresentada uma breve descrição dos programas utilizados: ORCA e Chemcraft.

4.1 Chemcraft

O programa Chemcraft (ZHURKO, 2005) é um editor molecular, projetado para trabalhar em conjunto com cálculos computacionais químico-quânticos, cuja função é ordenar os cálculos que serão utilizados. Essa ferramenta é especialmente útil para visualização, por implementação de uma interface gráfica, de resultados dos cálculos computacionais. As principais funcionalidades desse software são:

- Renderização de imagens tridimensionais de moléculas através de suas coordenadas atômicas com a possibilidade de examinar ou modificar qualquer parâmetro de sua geometria (distância de ligação, ângulos entre átomos, diedros) e construção de arquivos de entrada, os inputs, construídos de acordo com as especificações do software suportado;
- Visualização de arquivos de saída, conhecidos como *outputs* de diversos softwares, como o ORCA: representação das geometrias individuais a cada passo de otimização, animação dos modos vibracionais, representação gráfica do gradiente, visualização dos orbitais moleculares via planos coloridos, visualização do espectro vibracional ou eletrônico, possibilidade em formular gráficos de convergência SCF, IRC etc;

Com a montagem dos arquivos de entrada, chamados de *input*, pode-se estabelecer a visão espacial da geometria, assim como suas interações moleculares e os níveis de teoria utilizados.

Após a execução do cálculo no programa ORCA, é gerado um arquivo de *output* com a extensão “.out” que pode ser aberto tanto no editor molecular quanto em um bloco de notas para a visualização das informações ali geradas. Neste trabalho foi utilizada a versão ORCA 4.1.

4.2 ORCA

O programa ORCA (NEESE, 2011) é um open software com o objetivo de realizar cálculos teóricos quânticos e tem tido um crescimento em sua visibilidade e aplicabilidade desde seu lançamento devido a sua constante atualização por parte dos desenvolvedores. Através das informações geradas no editor molecular, pode-se realizar cálculos a nível quântico de sistemas em solução, em fase gasosa, no estado fundamental e excitado.

A importância maior para a realização destes cálculos é a possibilidade de analisar situações impossíveis a nível experimental, como caminhos de reação, energia de pontos de sela, modos vibracionais etc. O custo computacional para a realização do cálculo dependerá da metodologia aplicada, além do equipamento computacional utilizado. Este software foi utilizado no supercomputador SDumont, pertencente ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC), com o qual nosso projeto está vinculado.

5 . RESULTADOS I – ANÁLISE CONFORMACIONAL

Uma análise conformacional é primordial para a elucidação do comportamento de qualquer reação. Com os resultados, podemos aferir todas as possíveis conformações mais estáveis para competir entre si e contribuir para o coeficiente de velocidade global do modelo cinético, determinando ou não um sistema multiconformacional.

Ao todo, 4 conformações (**Figura 8** até a **Figura 11**) são apresentadas e uma distribuição de Boltzmann foi realizada para determinar o peso de cada conformação para o mecanismo global da reação. As próximas seções apresentarão com mais detalhes os resultados obtidos.

5.1 EVE + OH e sua natureza multiconformacional

Não há dados experimentais disponíveis na literatura sobre as conformações do EVE. Duas conformações são propostas por Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2014), equivalentes aos confôrmeros 180-180 e 0-180 propostos nesse trabalho, que usaremos como base de comparação junto a proposta de mais dois confôrmeros inéditos para a literatura.

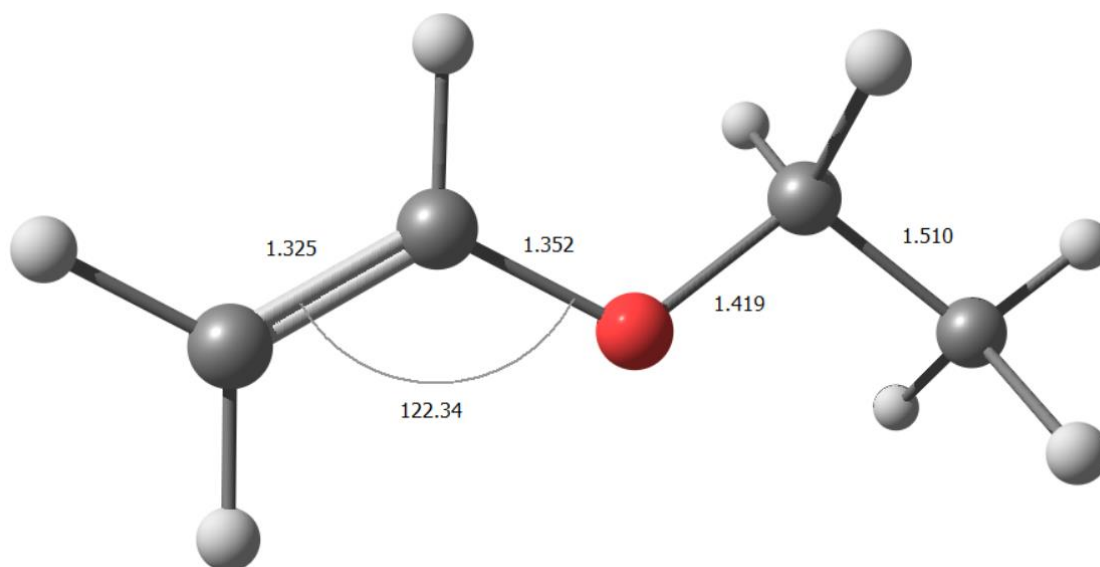


Figura 8. Confôrmero 180-180. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus.

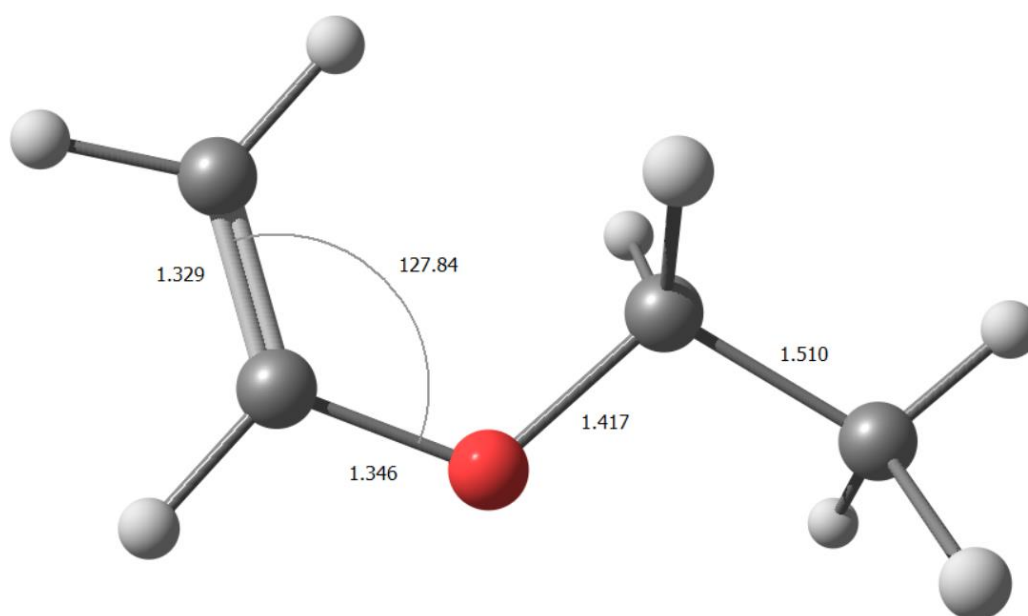


Figura 9. Confômero 0-180. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus.

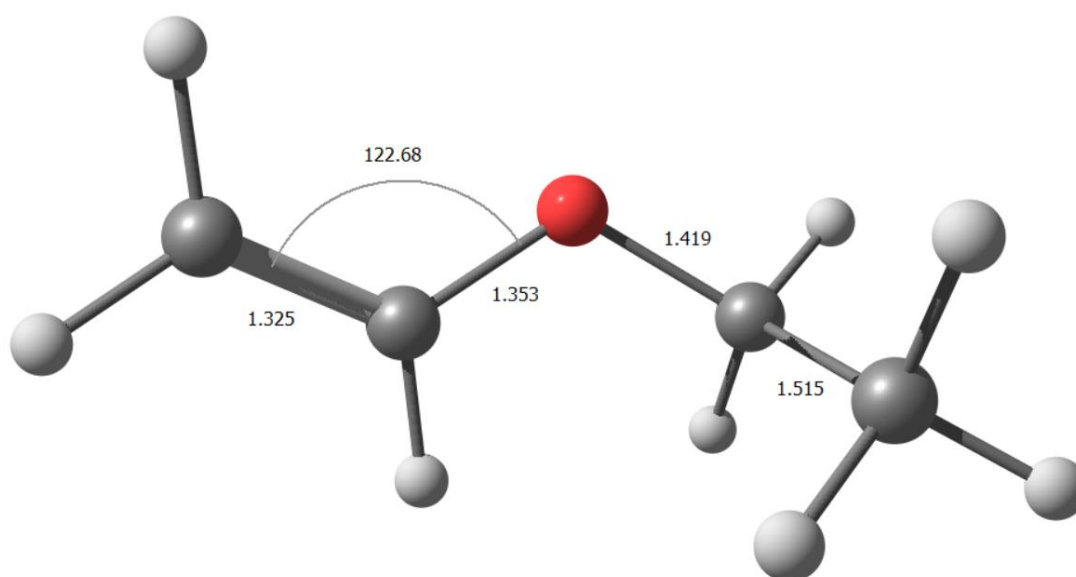


Figura 10. Confômero 180-60. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus.

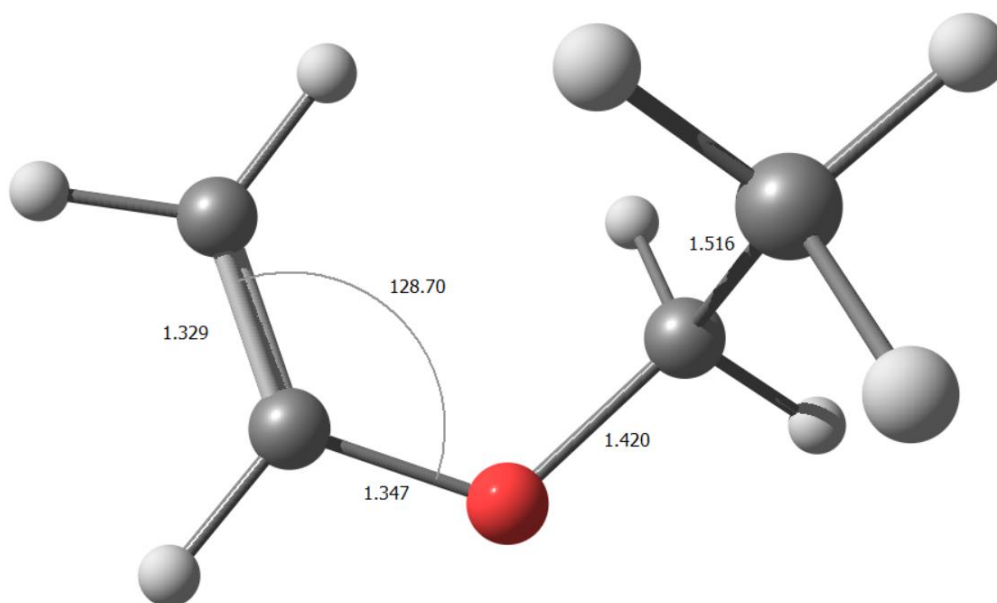


Figura 11. Conformer 0-60. Distâncias de ligações em angstroms e ângulo -C=C-O- em graus.

O conformer 0-180 se mostrou o mais estável, sendo adotado como referência. Em termos de energia relativa com a correção da energia do ponto zero (epz), o conformer 180-180 apresentou um valor de +2,08 kcal mol⁻¹ e o conformer 0-180 apresentou um valor de -145770,82 kcal mol⁻¹ em termos de energia absoluta, o que está de acordo com a estrutura equivalente relatada por Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2014), com o valor de -145706,128 kcal mol⁻¹, concordando na maior estabilidade do conformer 180-180. Além disso, há boa concordância nos parâmetros geométricos de ambos os conformers. Utilizamos as distâncias de ligação -C=C-O-C-C- para fins de comparação com a literatura. Para o conformer 180-180, as distâncias foram de 1,325 Å (-C=C-), 1,352 Å (=C-O-), 1,419 Å (-O-C-), 1,510 Å (-C-C-), para o conformer 0-180, 1,329 Å (-C=C-), 1,346 Å (=C-O-), 1,417 Å (-O-C-), 1,510 Å (-C-C-). Em seu trabalho teórico, Han e colaboradores relatam as distâncias para o conformer 180-180 de 1,324 Å (-C=C-), 1,344 Å (=C-O-), 1,409 Å (-O-C-), 1,502 Å (-C-C-) para o conformer 180-180 e 1,328 Å (-C=C-), 1,340 Å (=C-O-), 1,407 Å (-O-C-), 1,502 Å (-C-C-) para o conformer 0-180, o que está em bom acordo com os resultados desse projeto.

Além das conformações previstas na literatura, propomos aqui mais duas conformações possíveis, representados pela **Figura 9** e **Figura 10**. Para explicar a possibilidade de se obter tais conformações, é necessário pontuar a livre rotação que o

carbono sp² e sp³ adjacentes ao oxigênio podem realizar, criando possibilidades de isômeros em relação as conformações 180-180 e 0-180. Se realizarmos um giro de 120° no eixo da ligação do oxigênio com o carbono sp³ do confôrmero 180-180 e 0-180 teremos os isômeros, confôrmeros 180-60 e 0-60, respectivamente. O confôrmero 180-60 e 0-60 apresentaram um valor de energia relativa com correção de energia vibracional de ponto zero de +2,37 e +1,43 kcal mol⁻¹ em relação ao confôrmero 0-180, respectivamente. Esses valores foram obtidos via cálculos de otimização de energia a nível M06-2x/aug-cc-pVTZ. Na **Tabela 6**, vemos as energias relativas e a ordem de estabilidade proposta.

Tabela 6. Energias absolutas, energia de ponto zero, energias absolutas com a correção epz e energias relativas entre confôrmeros.

| Conformero | E (hartrees) | Epz (hartrees) | E° (kcal mol ⁻¹) | Energias relativas* |
|----------------|----------------------|-------------------|------------------------------|---------------------------|
| | | | | (kcal mol ⁻¹) |
| 180-180 | -232,41084346 | 0,11375218 | -145768,7500 | +2,08 |
| 0-180 | -232,41507001 | 0,11466888 | -145770,8200 | 0,00 |
| 180-60 | -232,4106594 | 0,11403210 | -145768,4566 | +2,37 |
| 0-60 | -232,4129898 | 0,11486200 | -145769,3982 | +1,43 |

* A menor energia foi considerada como ponto de referência, referente ao do confôrmero 0-180.

5.2 Lei da Distribuição de Boltzmann

Um dos pontos centrais que fundamentam a termodinâmica estatística é a Lei de Distribuição de Boltzmann. É através dessa lei que se determina uma função de distribuição dos microestados de energia de um dado sistema físico-químico em função da temperatura, possibilitando a descrição do equilíbrio entre átomos e moléculas desse sistema (DILL & BROMBERG, 2003). A expressão que representa essa lei está descrita a seguir:

$$p(j) = \frac{e^{-E_j/KT}}{Q} \quad (7) \quad \text{sendo, } Q(T) = \sum_{j=1}^t e^{-E_j/KT} \quad (8)$$

$p(j)$ representa a população para cada confôrmero em dada temperatura, determinando a curva da fração molar em função da temperatura. Essas expressões derivam da condição de equilíbrio para um sistema com os parâmetros T, V e P constantes, que devem respeitar a seguinte expressão:

$$dG = dF = dU - TdS = 0 \quad (9)$$

$Q(T)$ é a função de partição que conecta as propriedades termodinâmicas macroscópicas e microscópicas de um dado sistema, ou seja, é o que une a abordagem da termodinâmica clássica com a termodinâmica estatística. Nesse caso, a função de partição molecular pode ser representada pelas funções de partição dos estados quânticos, para cada confôrmero. Sendo assim, como já mencionado na equação (1):

$$Q_{\text{molecular}} = Q_{\text{eletronico}} Q_{\text{vibracional}} Q_{\text{rotacional}} Q_{\text{translacional}}$$

Uma vez determinada a função de partição molecular, a seguinte expressão pode ser obtida de $Q(T)$, utilizada para obter a energia livre de Gibbs do sistema:

$$G = -RT \ln Q \quad (10)$$

Com isso, podemos adaptar (7) e (8) para a equação de distribuição da população de Boltzmann em função da energia livre de Gibbs:

$$p(j) = \frac{e^{-G_j/RT}}{\sum_{j=1}^t e^{-G_j/RT}} \quad (11)$$

Com a equação (11) a distribuição da população dos confôrmeros 1, 2, 3 e 4 foram calculados numa faixa de temperatura de 200 – 2500K. Frações molares, valores de S (cal mol⁻¹ K⁻¹) e H (kcal mol⁻¹) são relatadas na **Tabela 7**, **Tabela 8** e **Tabela 9**, e suas curvas em função de T, **Figura 12**.

Tabela 7. Fração molar dos confôrmeros numa faixa de temperatura de 200 – 2500K.

| T(K) | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1250 | 1500 | 1750 | 2000 | 2250 | 2500 |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0-180 | 96% | 82% | 66% | 53% | 44% | 37% | 32% | 29% | 26% | 22% | 19% | 18% | 16% | 15% | 15% |
| 180-180 | 1% | 8% | 17% | 26% | 32% | 36% | 39% | 42% | 44% | 47% | 49% | 50% | 51% | 52% | 52% |
| 180-60 | 0% | 3% | 7% | 11% | 14% | 16% | 17% | 19% | 19% | 21% | 22% | 23% | 24% | 24% | 24% |
| 0-60 | 2% | 7% | 9% | 11% | 11% | 11% | 11% | 11% | 10% | 10% | 10% | 9% | 9% | 9% | 9% |

Tabela 8. Variação da entropia ($\text{cal mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) para cada confôrmero em uma faixa de temperatura de 200 – 2500 K.

| S (cal/mol.K) | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1250 | 1500 | 1750 | 2000 | 2250 | 2500 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0-180 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 180-180 | 3,00 | 3,23 | 3,34 | 3,40 | 3,44 | 3,46 | 3,48 | 3,49 | 3,50 | 3,52 | 3,53 | 3,54 | 3,55 | 3,55 | 3,55 |
| 180-60 | 1,67 | 1,79 | 1,87 | 1,93 | 1,96 | 1,99 | 2,01 | 2,02 | 2,03 | 2,05 | 2,06 | 2,07 | 2,08 | 2,08 | 2,08 |
| 0-60 | -0,41 | -0,48 | -0,49 | -0,48 | -0,48 | -0,48 | -0,47 | -0,47 | -0,47 | -0,48 | -0,48 | -0,48 | -0,48 | -0,48 | -0,48 |

Tabela 9. Variação da entalpia (kcal mol⁻¹) em cada confômero em uma faixa de temperatura de 200 – 2500 K.

| H (kcal/mol) | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1250 | 1500 | 1750 | 2000 | 2250 | 2500 |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0-180 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 180-180 | 2,30 | 2,35 | 2,39 | 2,42 | 2,44 | 2,45 | 2,47 | 2,48 | 2,49 | 2,51 | 2,53 | 2,54 | 2,55 | 2,56 | 2,57 |
| 180-60 | 2,47 | 2,50 | 2,53 | 2,56 | 2,58 | 2,59 | 2,61 | 2,62 | 2,63 | 2,65 | 2,66 | 2,68 | 2,69 | 2,69 | 2,70 |
| 0-60 | 1,38 | 1,36 | 1,36 | 1,36 | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,37 | 1,36 | 1,36 | 1,36 | 1,35 | 1,35 |

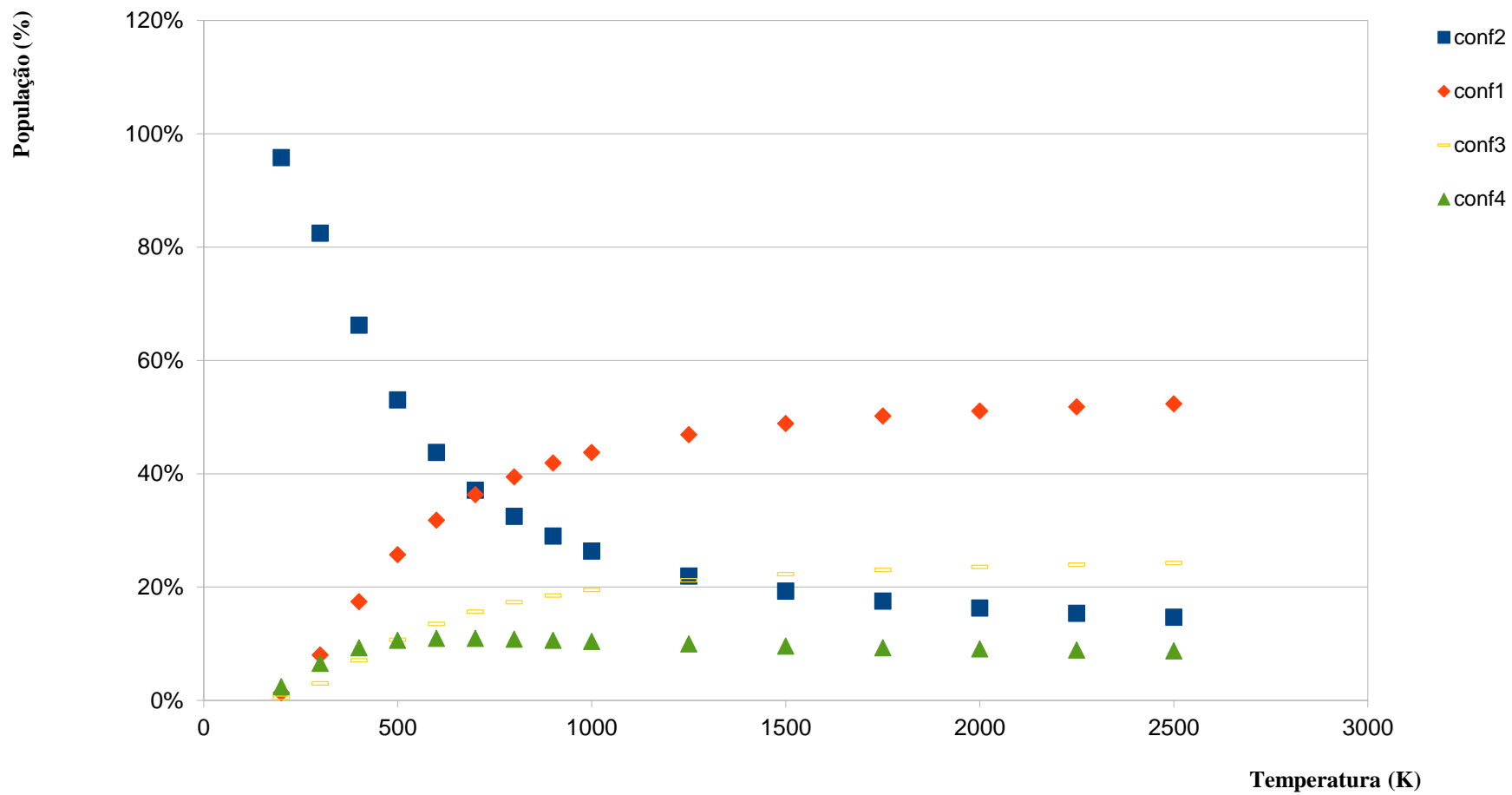


Figura 12. Gráfico da distribuição da população dos confôrmers em função da temperatura. O confôrmere 180-180 predomina em alta temperatura e o confôrmere 0-180 predomina na baixa temperatura.

6 . RESULTADOS II – REAÇÕES BIMOLECULARES

6.1 EVE + OH: Um sistema Multirreacional Multiconformacional

O vinil etil éter pode seguir por dois caminhos principais ao interagir com OH: Abstrações de hidrogênio e adição de hidroxila. A partir destes, são formadas moléculas de H₂O para os caminhos de abstração e produtos radicalares em geral.

Para uma melhor descrição do caminho reacional e das conectividades ao longo de cada possibilidade de abstração e adição, a numeração utilizada para os átomos está sendo mostrada na **Figura 13**.

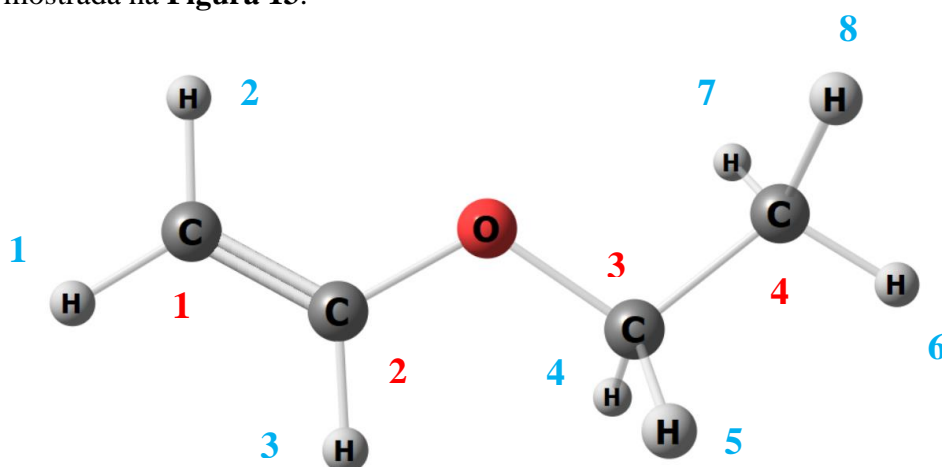


Figura 13. Exemplo de geometria do EVE com a numeração dos átomos utilizada neste trabalho. Começando pelo carbono terminal do grupamento vinílico, duas numerações separadas: Em vermelho a numeração dos carbonos e em azul, dos hidrogênios.

Dizemos que a natureza cinética de uma reação é multirreacional quando há vários caminhos de reação que apresentam estados de transição distinguíveis entre si, dada uma reação. As conformações 1 e 2 possuem degenerescência devido as suas simetrias, pertencentes ao grupo de ponto C_s, ou seja, as possibilidades de abstração de hidrogênio e adição de OH que respeitam a operação de reflexão no plano vertical que contém o eixo de rotação resultam em um mesmo estado de energia. Por isso, há ao todo 8 estados de transição distinguíveis para cada um desses confôrmeros. Nenhuma das conformações 3 e 4 possuem caminhos reacionais degenerados, devido ao seu grupo de ponto C₁, apresentando apenas a operação de identidade, resultando ao todo em 12 estados de transição distinguíveis para cada confôrmero. No total são contabilizados 40 caminhos de reação possíveis, distinguíveis entre si.

6.1.1 Nomenclatura

Dada a natureza multiconformacional multirreacional para que a busca por determinada estrutura e caminho reacionais seja mais simples e intuitiva, um código foi construído para identificar todas as geometrias obtidas. A **Tabela 9** apresenta a decodificação, a seguir.

Tabela 10. Conjunto de possíveis siglas, ordenadas da esquerda para direita, que formularão a nomenclatura de determinada espécie. Ex.: PS(0-180)ABSC12 indica um estado de transição do canal de abstração do hidrogênio 2, carbono 1, contemplando os diedros 0-180 para a geometria do EVE.

| Construção do código | PS, PC ou PB | (180-180), (0-180), (180-60) ou (0-60) | ABS ou ADI | CN (N = 1, 2, 3 ou 4) | H (sendo H = 1, ..., 8) ou (Ni, Ni+1); U ou D ou (U, D) |
|----------------------|--|---|---|---|---|
| Significado | Indica a geometria de um ponto de sela de 1º ordem, logo um estado de transição. Indica uma geometria de um complexo pré-barreira. Indica uma geometria de um intermediário pós-barreira, respectivamente. | Após operações de rotações de 180° (carbono sp ² adjacente) ou 120° (carbono sp ³ adjacente), indica a angulação dos diedros H-C=C-O e H-C-C-O, respectivamente | Indica um canal de abstração de hidrogênio ou Indica um canal de adição de radical OH | Elemento químico do Carbono seguido pela numeração da IUPAC | Indica o número do hidrogênio abstraído (via de regra da IUPAC) ou caminhos de abstração de hidrogênios degenerados por argumento de simetria; Indica ataques do radical OH por cima ou por baixo do plano ou dois caminhos de adição degenerados pelo argumento de simetria |

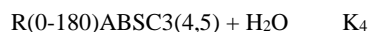
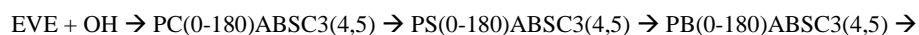
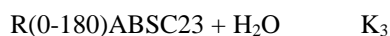
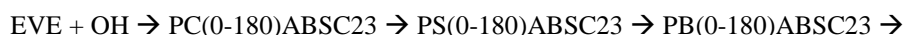
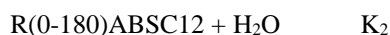
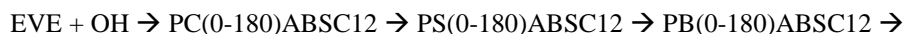
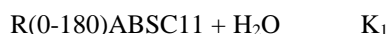
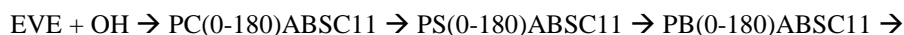
6.2 Os diagramas de energia dos canais de reação

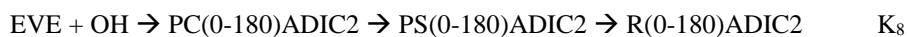
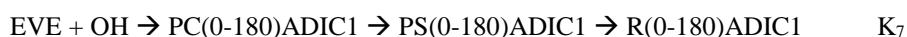
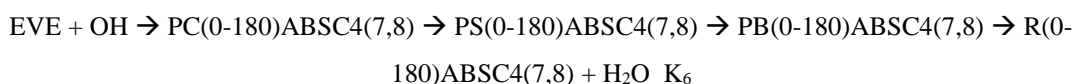
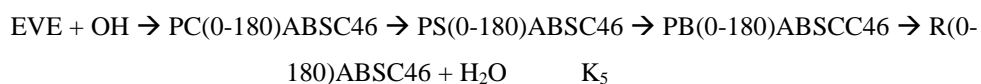
Nessa secção discutiremos os resultados obtidos pelos cálculos de otimização de energia, determinação de pontos de sela (barreiras de energia), IRCs para determinação de pré-complexos e pós-barreira e varreduras para previsão dos coeficientes de velocidade entre os reagentes isolados e os pré-complexos. Esses cálculos foram realizados para cada caminho de reação em cada caso de conformação. Todos os caminhos de reação distinguíveis, para cada confôrmero, possuem estruturas de pré-complexo e pós-barreira para os caminhos de abstração de hidrogênio e pré-complexos para os caminhos de adição de hidroxila. É válido ressaltar que os cálculos IRCs dão base de argumentação para maioria dos intermediários propostos com exceção dos caminhos de adição “ADIC1” para cada confôrmero, onde não conseguimos realizar esses cálculos, necessitando de uma discussão fundamentada por outros vieses que serão apresentados nas próximas seções. Vieses esses também discutidos nos demais casos propostos.

6.2.1 Confôrmero 0-180

Esse confôrmero é o único abordado na literatura por estudos teóricos, apresentados por Han e colaboradores (HAN *et al.*, 2014), com os quais começaremos comparando resultados.

Os canais reacionais são apresentados a seguir:





Por argumento de simetria, os hidrogênios 4 e 5 foram considerados degenerados, o que gera caminhos de abstração igualmente degenerados. Isso também acontece para os hidrogênios 7 e 8. Esse argumento é plausível pois esses hidrogênios respeitam a operação de simetria de reflexão no plano vertical que contém o eixo de rotação desse confôrmero, classificado no grupo de ponto C_s , discutido anteriormente. Os canais K_1 , K_2 , K_4 , K_7 e K_8 compartilham o mesmo intermediário pré-barreira, ou seja, $\text{PC}(0-180)\text{ABSC11}$, $\text{PC}(0-180)\text{ABSC12}$, $\text{PC}(0-180)\text{ABS3}(4,5)$, $\text{PC}(0-180)\text{ADIC1}$ e $\text{PC}(0-180)\text{ADIC2}$ são a mesma estrutura, apresentando um valor de energia com correção epz de $-4,12 \text{ kcal mol}^{-1} (\pm 0,01)$, que segue por 5 estados de transição distintos. As barreiras de energia associadas a $\text{PS}(0-180)\text{ABSC11}$, $\text{PS}(0-180)\text{ABSC12}$, $\text{PS}(0-180)\text{ABS3}(4,5)$, $\text{PC}(0-180)\text{ADIC1}$ e $\text{PC}(0-180)\text{ADIC2}$ apresentam energias de 8,44, 8,95, 2,46, 0,2 e 2,01 kcal mol^{-1} respectivamente. Já nos canais K_3 , K_5 e K_6 , $\text{PC}(0-180)\text{ABSC23}$, $\text{PC}(0-180)\text{ABSC46}$ e $\text{PC}(0-180)\text{ABSC4}(7,8)$ representam o mesmo pré-complexo, apresentando um valor de energia com correção epz de $-4,34 \text{ kcal mol}^{-1} (\pm 0,02)$ que segue por 3 estados de transição distintos. $\text{PS}(0-180)\text{ABSC23}$, $\text{PS}(0-180)\text{ABSC46}$ e $\text{PS}(0-180)\text{ABSC4}(7,8)$ apresentam valores de energia de barreira com correção epz de 7,72, 2,66 e 5,44 kcal mol^{-1} , respectivamente.

Han e colaboradores apresentam 10 canais reacionais distintos em energia, 8 para abstração de hidrogênio e 2 para adição de OH. Desses 8 canais de abstração, R_6 e R_7 não são considerados degenerados pelo argumento de simetria gerando estados de transição distinguíveis, apresentando barreiras de 0,59 e 0,6 kcal mol^{-1} , possibilitando a preposição de canais degenerados visto que uma diferença de 0,01 kcal mol^{-1} pode ser desconsiderada e a simetria assumida de encontro com as preposições de nosso trabalho. O mesmo ocorre para R_9 e R_{10} , apresentando barreiras de 2,34 e 2,35 kcal mol^{-1} em relação aos reagentes isolados, respectivamente, reforçando o argumento de simetria desses canais de abstração.

Quando comparamos as energias das estruturas em cada modelo (**Tabela 11**), percebemos que todos os valores reportados são superestimados em relação ao nosso trabalho, chegando a variações de 2,96 kcal mol⁻¹ para a energia dos estados de transição e variações de até 3,99 kcal mol⁻¹ para intermediários.

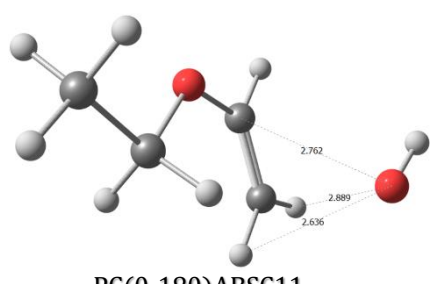
Tabela 11. Tabela comparando valores de energia para diferentes níveis de cálculo reportados. PS remete “ponto de sela” e PC, “pré-complexo” para nosso projeto, tal qual TS remete “Transition State” e IM, “Intermeditate” para Han e colaboradores.

| | ΔE° (kcal mol ⁻¹) | | | |
|------------|--|---------------------|--------------------------|---------------------|
| | Esse projeto | | Han <i>et al.</i> , 2014 | |
| | M06-2x/aug-cc-pVTZ | | MPWB1K/6-31+G(d,p) | |
| | PS | PC | TS | IM |
| ADIC1 | -3,93 | -4,12 (\pm 0,01) | -0,97 | -2,77 |
| ADIC2 | -2,13 | -4,12 (\pm 0,01) | -2,76 | -2,77 |
| ABSC11 | 4,30 | -4,12 (\pm 0,01) | 5,68 | -0,13 |
| ABSC12 | 4,86 | -4,12 (\pm 0,01) | 6,17 | -3,57 |
| ABSC23 | 3,58 | -4,34 (\pm 0,02) | 4,21 | -0,47 |
| ABSC3(4,5) | -1,67 | -4,12 (\pm 0,01) | -1,64 (\pm 0,01) | -2,23 (\pm 0,02) |
| ABSC46 | 3,00 | -4,34 (\pm 0,02) | 3,40 | -0,20 |
| ABSC4(7,8) | 1,09 | -4,34 (\pm 0,02) | 1,87 (\pm 0,01) | -0,47 |

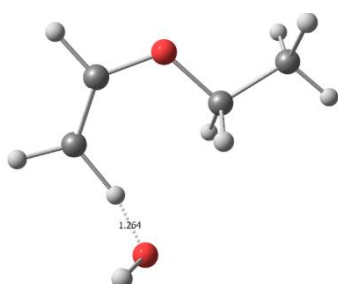
Comparando as geometrias entre estados de transição, apenas o TS8 equivalente ao PS(0-180)ABSC4(7,8) possui a orientação da ligação O-H no radical hidroxila contida no plano vertical do elemento de simetria da molécula de EVE diferente da apresentada nesse trabalho, com orientação da ligação O-H perpendicular à esse plano. Isso dificulta o senso crítico em torno do porquê as energias relativas dos estados de transição da adição ao carbono vinílico terminal destoam entre trabalhos, visto que uma discussão sutil sobre as conectividades pôde ser encontrada no trabalho de Han e colaboradores, infelizmente inconclusiva. Uma tentativa de explicar, seria analisando a barreira reportada por Han e colaboradores de 1,80 kcal mol⁻¹, com um intermediário estabilizando o radical OH bem no ponto médio do eixo da dupla ligação, paralelo com o eixo da ligação O-H. Quando comparamos ao intermediário aqui relatado, mais estabilizado próximo ao carbono terminal, plausível com a ressonância existente na molécula de EVE, uma barreira de 0,17

kcal mol⁻¹ surge, sugerindo um estado de transição muito próximo da geometria do intermediário e por consequência mais estável. Observando as diferenças entre intermediários, podemos justificar ao observar algumas geometrias abordadas por Han e colaboradores. Em nosso projeto, dois intermediários pré-barreiras foram identificados relevantes aos 12 caminhos de reação possíveis, diferente do reportado por Han e colaboradores, caracterizando pré-barreiras menos estabilizados pelo par de elétrons isolados do oxigênio central, o que justificaria o aumento abrupto de energia quando comparada a algumas estruturas intermediárias aqui reportadas. Por exemplo no canal de abstração do hidrogênio 8, o pré-barreira da literatura não se estabiliza no par de elétrons livres do oxigênio, distante disso, estabiliza abaixo do grupo metila sendo um grupo volumoso e contribuindo com repulsões eletrônicas que desestabiliza consideravelmente o intermediário em 3,87 kcal mol⁻¹ em comparação ao nosso intermediário (ABSC4(7,8) neste projeto, e IM08 no projeto de Han e colaboradores) e a influência do grupo metila na desestabilização é discutida nesse trabalho. Para PC(0-180)ABSC11, temos a nuvem π estabilizando a molécula de OH pela interação com o hidrogênio, com energia de -4,12 kcal mol⁻¹ contra a energia superestimada de -0,12 kcal mol⁻¹ para o intermediário IM04. Quando os intermediários de ambos trabalhos compartilham a mesma geometria, as energias reportadas por Han e colaboradores chegam a 1,4 kcal mol⁻¹ de diferença. As distâncias de estabilização – distâncias entre os polos do radical OH com o sítio de estabilização característico – de Han e colaboradores superestimam as nossas de 0,3 até 3,00 Angstroms de forma majoritária, o que sugere geometrias mais dissociadas que as apresentadas nesse projeto, indicando uma maior desestabilização. É importante ressaltar que não há estruturas pós-barreira calculados nos resultados reportados por Han e colaboradores para as reações de abstração de hidrogênio.

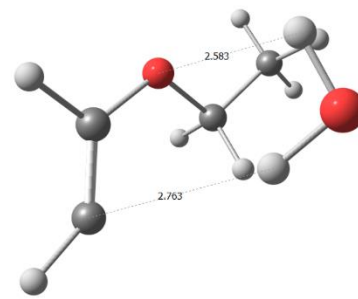
Por fim, apresentaremos a seguir todas as geometrias otimizadas dos pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, assim como suas energias relativas em um diagrama de energia dos canais reacionais.



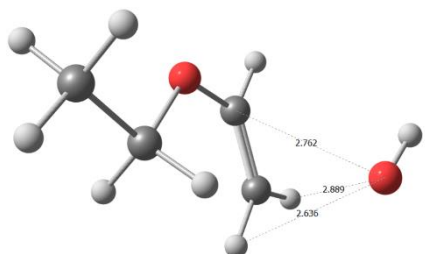
PC(0-180)ABSC11



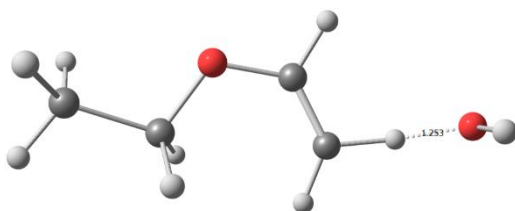
PS(0-180)ABSC11



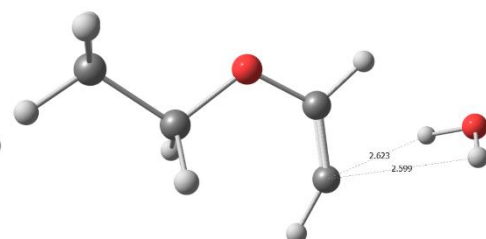
PB(0-180)ABSC11



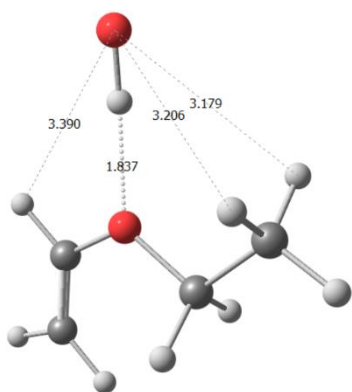
PC(0-180)ABSC12



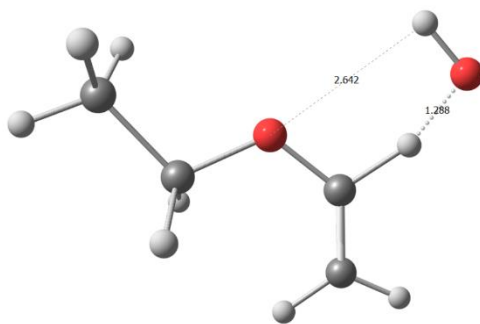
PS(0-180)ABSC12



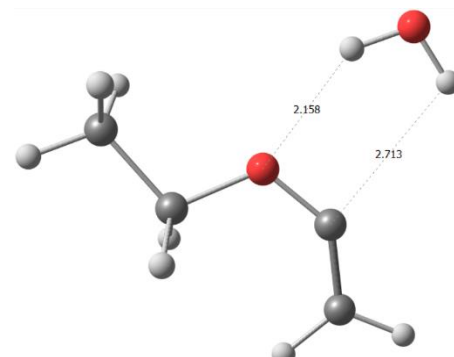
PB(0-180)ABSC12



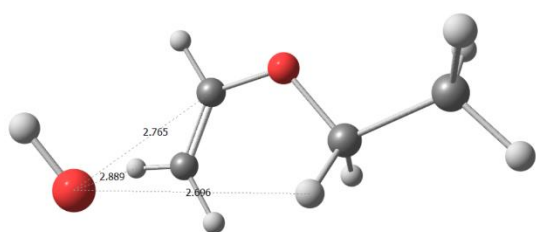
PC(0-180)ABSC23



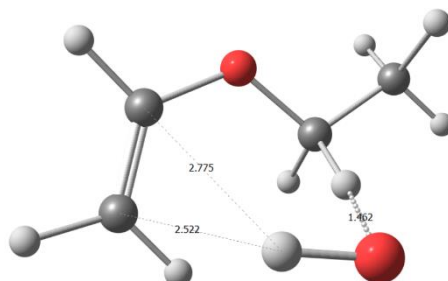
PS(0-180)ABSC23



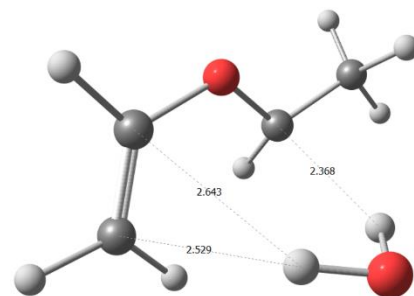
PB(0-180)ABSC23



PC(0-180)ABSC3(4,5)

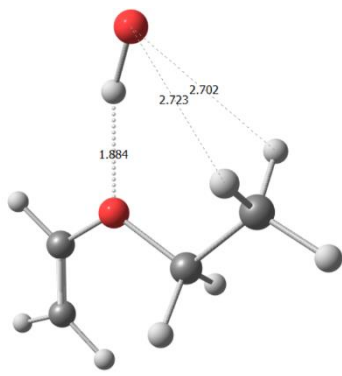


PS(0-180)ABSC3(4,5)

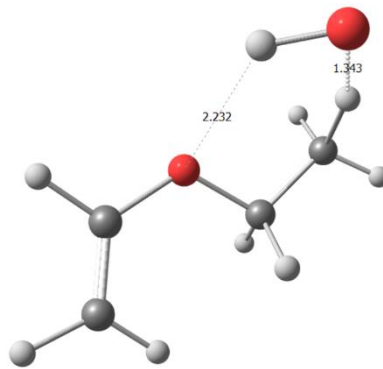


PB(0-180)ABSC3(4,5)

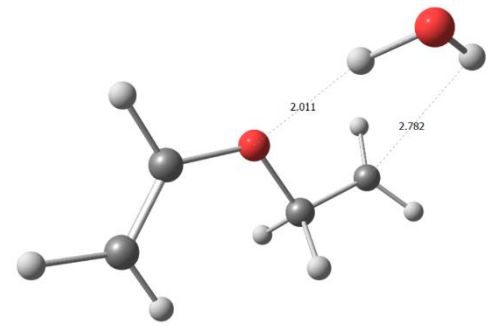
Figura 14. Estruturas de pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Essas são as conectividades propostas em nosso modelo. Distâncias intra e intermoleculares em Angstroms.



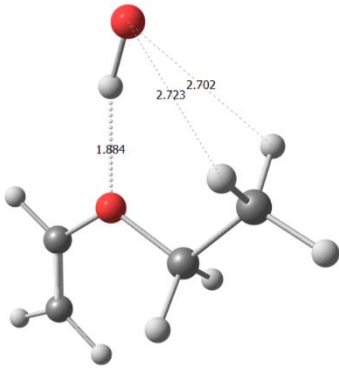
PC(0-180)ABSC4(7,8)



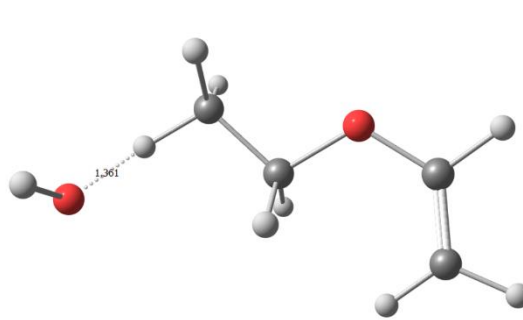
PS(0-180)ABSC4(7,8)



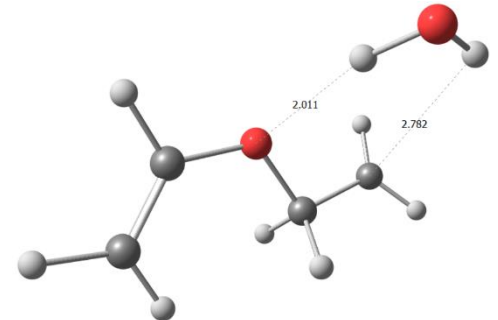
PB(0-180)ABSC4(7,8)



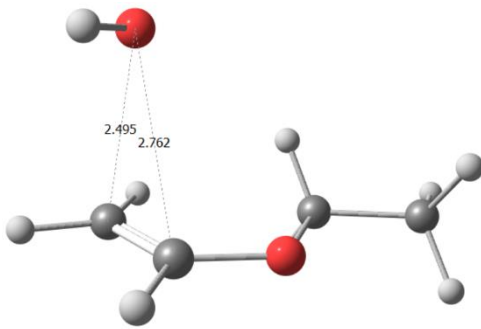
PC(0-180)ABSC46



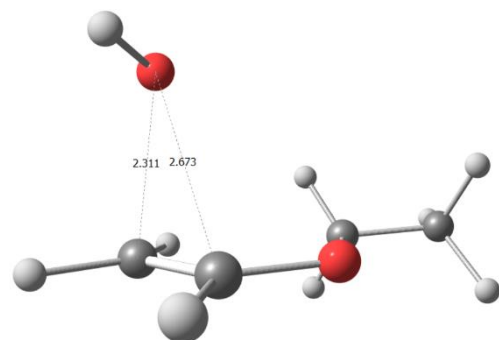
PS(0-180)ABSC46



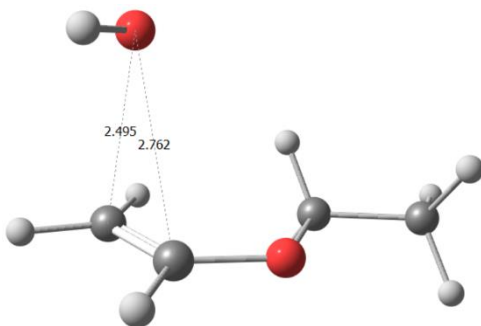
PB(0-180)ABSC46



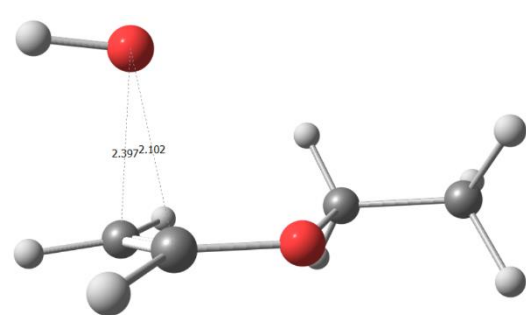
PC(0-180)ADIC1



PS(0-180)ADIC1(U,D)



PC(0-180)ADIC2



PS(0-180)ADIC2(U,D)

Figura 14. (continuação)

Todas as estruturas otimizadas estão em acordo com as estruturas apresentadas por Han e colaboradores, com exceção de IM04 e IM08, pré-barreiras que seriam equivalentes aos intermediários PC(0-180)ABSC11 e PC(0-180)ABSC46 apresentados nesse trabalho, respectivamente. Para fundamentar as conectividades propostas, baseadas nos cálculos de otimização a um estado estacionário, pontos de sela e cálculos IRC, precisamos observar a influência da nuvem π presente no grupo vinílico ($-C=C-$) e no par de elétrons livre do oxigênio central ($-C-O-C-$) para a estabilização desses intermediários, moldando a dinâmica da interação entre as moléculas do EVE e OH. Nessa conformação, o grupo metila, um grupo volumoso que contribui para um aumento da energia proveniente da estereoquímica por repulsões eletrônicas, está a uma distância considerável das rotas de aproximação da molécula de OH aos hidrogênios e carbonos vinílicos. Devido a isso, a competição do hidrogênio da molécula de OH pela estabilização se torna menos seletiva entre a nuvem π e o par de elétrons livre do oxigênio, sendo uma questão de distância entre o centro reativo e o radical OH. Observando as estruturas dos pós-barreiras podemos observar essa relação com os dois hidrogênios da água. Na **Figura 15**, podemos observar com mais detalhes as características estereoquímicas:

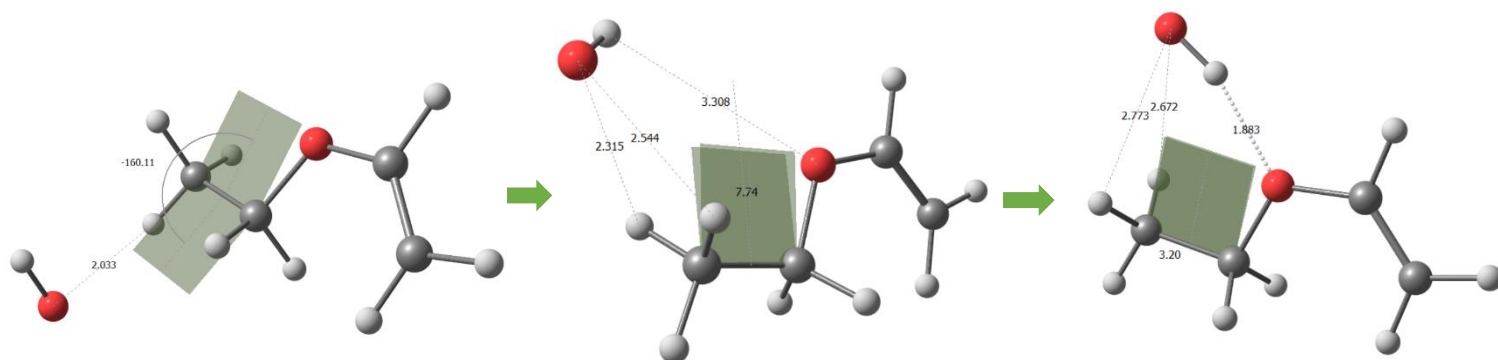


Figura 15. Partindo do último ponto do cálculo IRC para PS(0-180)ABSC46 (60 pontos à esquerda do ponto de sela com tamanho de passo médio de 0,02 Å), alguns pontos do cálculo de otimização de geometria até a geometria do intermediário PC(0-180)ABSC46. Observando o ângulo diedro O-C-C-O vemos que radical OH se aproxima pela lateral do plano vertical de simetria da molécula, com a orientação do hidrogênio sugerindo compatibilidade com o intermediário ao longo da otimização.

As energias relativas para as estruturas dos caminhos de reação podem ser analisadas nas **Figura 16a** e **Figura 16b**, a seguir:

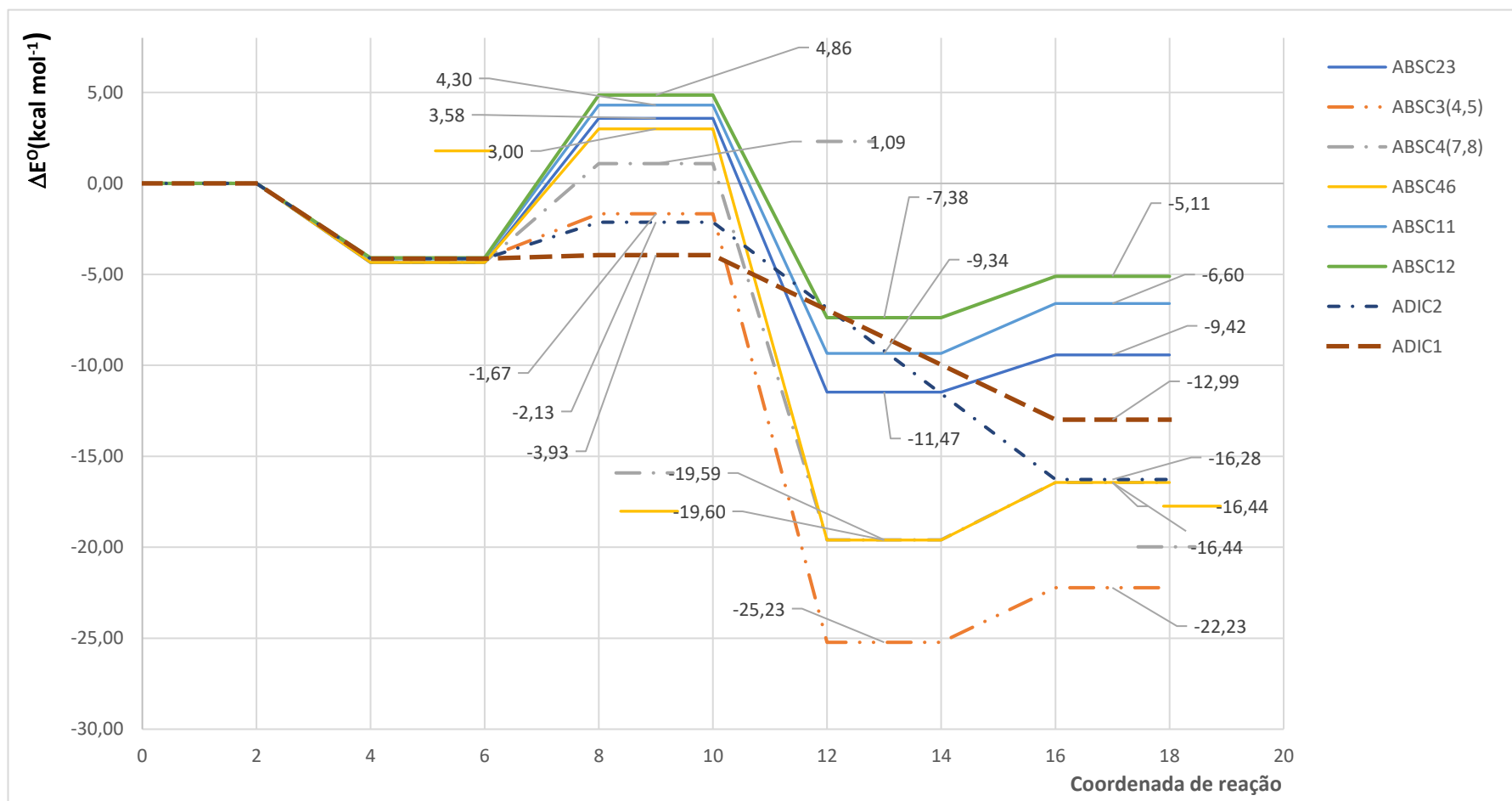


Figura 16a. Diagrama de energia para o confômero 0-180. O ponto zero são os reagentes isolados, usado para o cálculo das energias relativas.

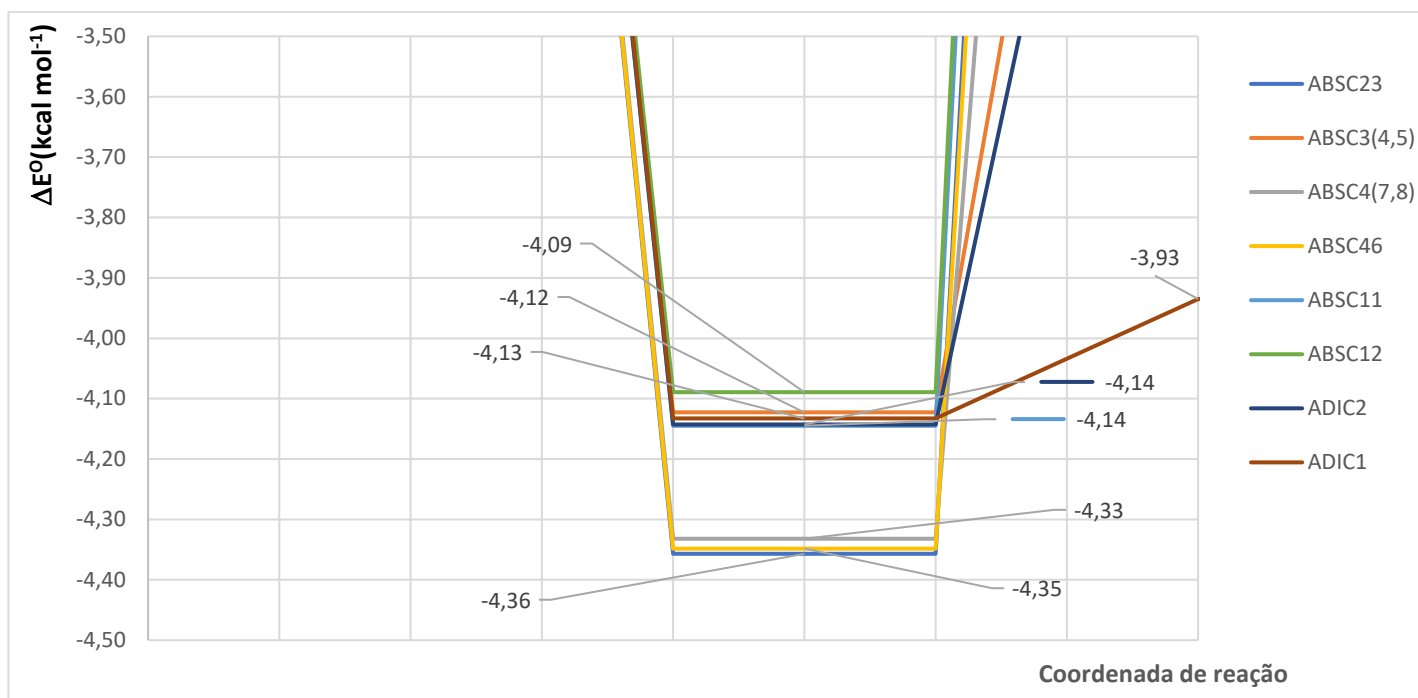
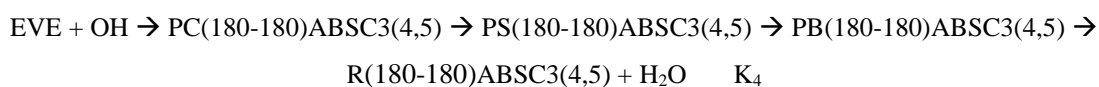
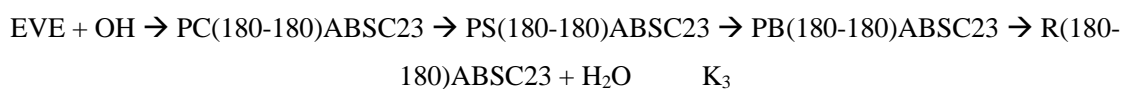
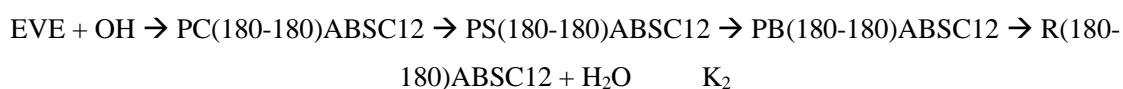
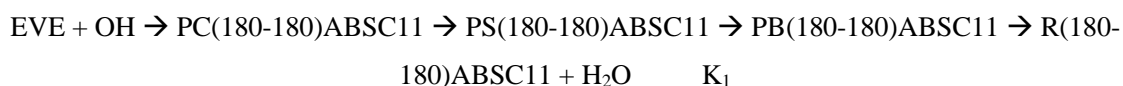


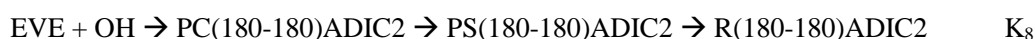
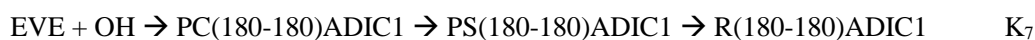
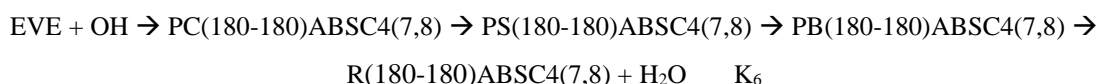
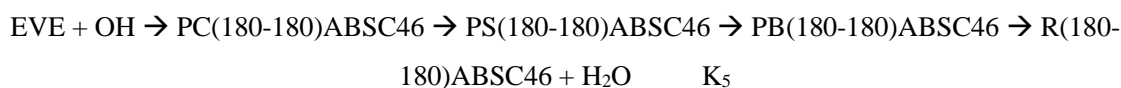
Figura 16b. Mínimos locais em escala aumentada. Podemos entender os conjuntos de mínimos locais próximos como representando uma geometria apenas, cada qual com seu intermediário pré-barreira respectivo.

6.2.2 Confômero 180-180

O valor de energia e comprimentos de ligação para esse confômero foram comparados com os de Han e colaboradores, na **seção 5.1**. A partir desse ponto, os resultados apresentados são inéditos para a literatura.

Seguindo o mesmo raciocínio, seguem os canais reacionais:





Os mesmos argumentos de simetria foram utilizados, resultando em canais degenerados na abstração do hidrogênio 4 e 5 e nas abstrações dos hidrogênios 7 e 8, vistos anteriormente. Os canais K_4 e K_5 apresentam intermediários $\text{PC}(180-180)\text{ABSC3}(4,5)$ e $\text{PC}(180-180)\text{ABSC46}$ equivalentes, com energia com a correção de energia de ponto zero vibracional de $-4,40 \text{ kcal mol}^{-1}$, levando a dois estados de transição distintos, com energias de barreira $3,22$ e $7,63 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Para os canais K_1 , K_2 , K_6 , K_7 e K_8 há equivalência nas estruturas dos pré-barreiras $\text{PC}(180-180)\text{ABSC11}$, $\text{PC}(180-180)\text{ABSC12}$, $\text{PC}(180-180)\text{ABSC4}(7,8)$, $\text{PC}(180-180)\text{ADIC1}$ e $\text{PC}(180-180)\text{ADIC2}$ com energias com correção de energia de ponto zero vibracional de $-4,81 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\pm 0,01$), conectados a cinco estados de transição distintos, com energias de barreira de $10,07$, $8,69$, $5,85$, $2,00$ e $0,60 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. K_3 apresenta um intermediário único, $\text{PC}(180-180)\text{ABSC23}$, que se conecta à apenas um estado de transição com energia de barreira de $5,94 \text{ kcal mol}^{-1}$. Além disso, os canais K_5 e K_6 possuem os complexos pós-barreiras $\text{PB}(180-180)\text{ABSC46}$ e $\text{PB}(180-180)\text{ABSC4}(7,8)$ equivalentes, apresentando energia com correção de energia de ponto zero vibracional de $-19,80 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\pm 0,1$). A seguir serão apresentadas todas as estruturas otimizadas para o confômero 180-180 na **Figura 17**:

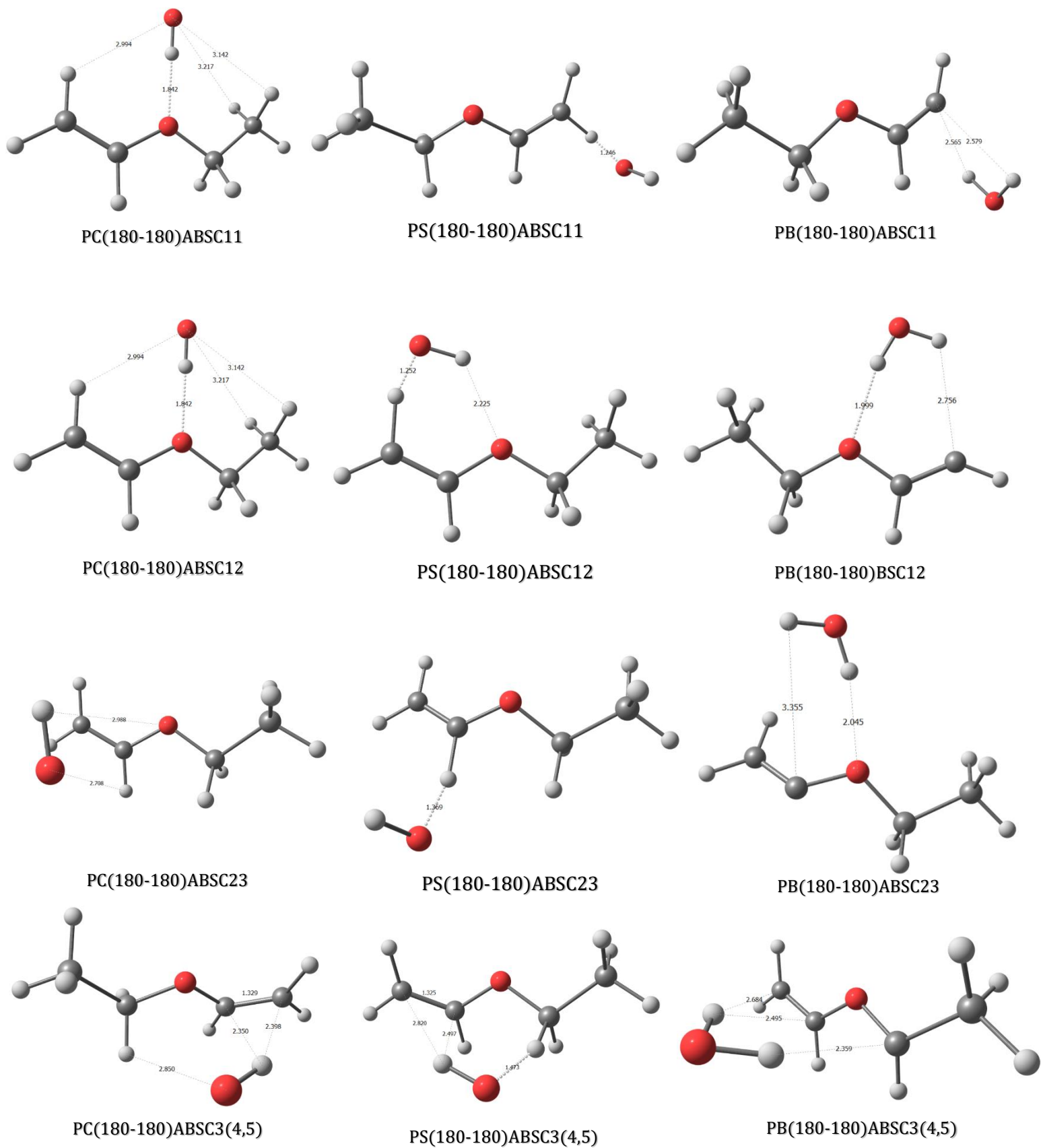
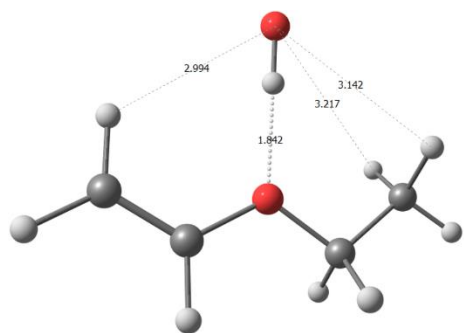
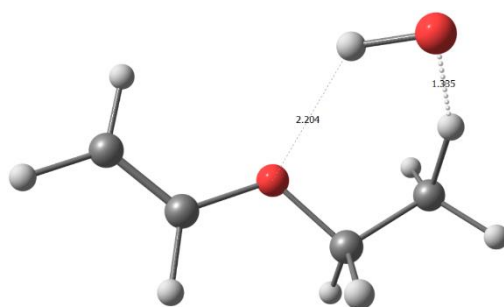


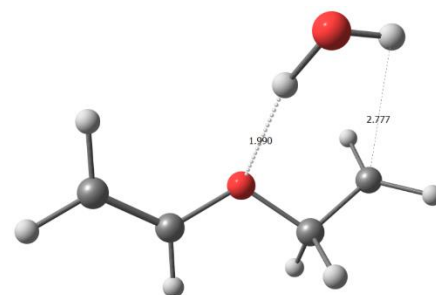
Figura 17. Estruturas de pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Distâncias intra e intermoleculares em Angstroms.



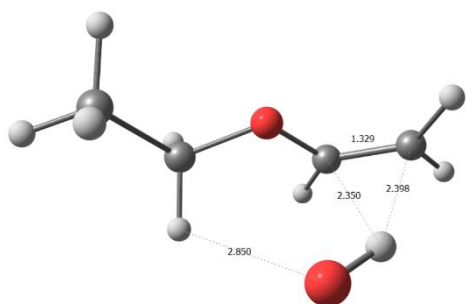
PC(180-180)ABSC4(7,8)



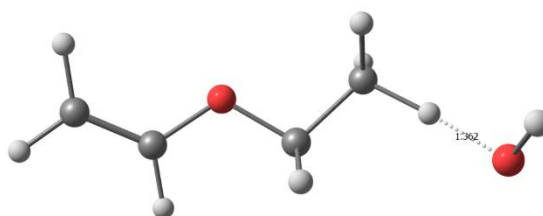
PS(180-180)ABSC4(7,8)



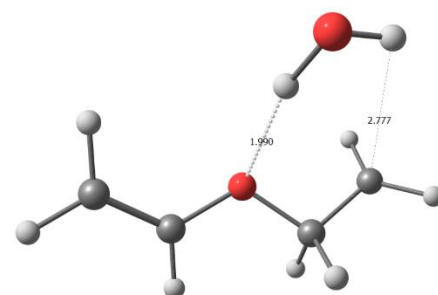
PB(180-180)BSC4(7,8)



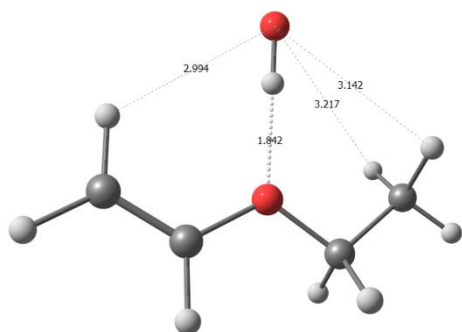
PC(180-180)ABSC46



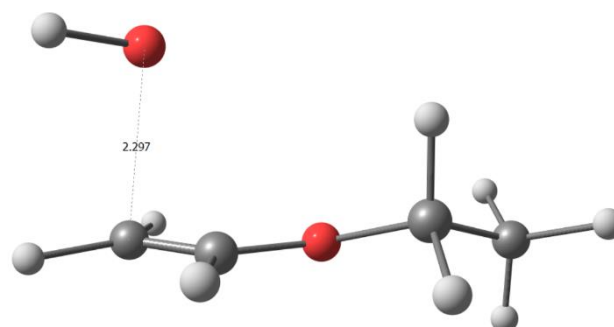
PS(180-180)ABSC46



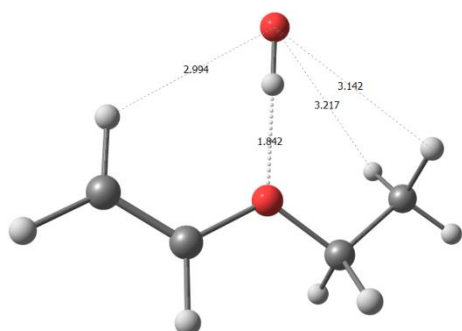
PB(180-180)ABSC46



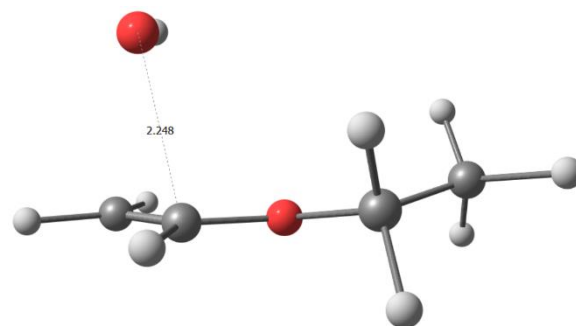
PC(180-180)ADIC1



PS(180-180)ADIC1(U,D)



PC(180-180)ADIC2



PS(180-180)ADIC2(U,D)

Figura 17. (continuação)

Essa conformação maximiza a distância do grupo metila e a dupla ligação. Além disso, a dupla ligação está orientada de forma a minimizar qualquer repulsão gerada pelos hidrogênios 4 e 5, no carbono 3. Isso de maneira geral, em conjunto à simetria da conformação, diminui a seletividade pela estabilização do intermediário entre as nuvens π e par de elétrons livres do oxigênio central. Os caminhos propostos pelas IRCs sugerem a formação dos intermediários com exceção de PC(180-180)ADIC1.

Os caminhos de abstração dos hidrogênios posicionados no carbono terminal vinílico e no grupo metila seguem majoritariamente pela estabilização no par de elétrons livres do oxigênio central, e aqui podemos sugerir a preferência devido à disposição espacial nos quadrantes superiores (na operação de simetria do plano vertical) do radical OH, região de dominância na densidade eletrônica pelo par isolado do oxigênio central. Apenas na formação do intermediário PC(180-180)ABSC46, na abstração do hidrogênio 6 do grupo metila, a estabilização ocorre com o hidrogênio do radical OH na orientação da nuvem π , que pode ser explicado pela repulsão imposta pelos hidrogênios 7 e 8 do mesmo grupo metila, diminuindo o efeito de estabilização do par isolado e forçando a aproximação lateral do radical OH ao hidrogênio 6. O seu pós-barreira PB(180-180)ABSC46 confirma a dinâmica estabilizando com o par de elétrons do oxigênio central, uma vez que o grupo metila em seu estado radicalar é menos volumoso, gerando uma menor repulsão.

Para os intermediários PC(180-180)ABSC23 e PC(180-180)ABSC3(4,5) a estabilização é dada pela nuvem π . Isso ocorre devido à proximidade da dupla ligação com o estado de transição nas abstrações de hidrogênio sugeridas, ou seja, há um deslocamento livre e com repulsão mínima do intermediário até a abstração de hidrogênio em ambos os casos. Isso pode ser melhor observado devido as orientações que o radical OH assume. Para PC(180-180)ABSC23, o hidrogênio é orientado verticalmente na direção da nuvem π , paralelo ao plano, pois o hidrogênio 3 a ser abstraído é adjacente a dupla ligação forçando essa orientação. Para PC(180-180)ABSC3(4,5) o radical OH tem seu hidrogênio orientado horizontalmente, paralelo ao plano e em direção à nuvem π devido à posição relativa do hidrogênio a ser abstraído, como no caso anterior.

De maneira geral, os intermediários pós-barreira vão estabilizar a molécula de H₂O sempre que for possível pelo par isolado ou/e pela nuvem π , e em poucos casos pela própria densidade eletrônica do radical formado. Apenas PB(180-180)ABSC11 e PB(180-180)ABSC3(4,5) por terem seu estado estacionário próximos aos estados de transição, estabilizam praticamente na mesma posição de abstração com a nuvem π . PB(180-180)ABSC3(4,5) é um caso interessante pois estabiliza os hidrogênios repartindo a densidade eletrônica da dupla ligação de forma simétrica ao plano vertical do EVE. O diagrama de energia dos canais de reação é apresentado na **Figura 18a** e **Figura 18b**.

Para os caminhos de adição temos situações análogas, com intermediários estabilizados pelo par de elétrons livre do oxigênio central.

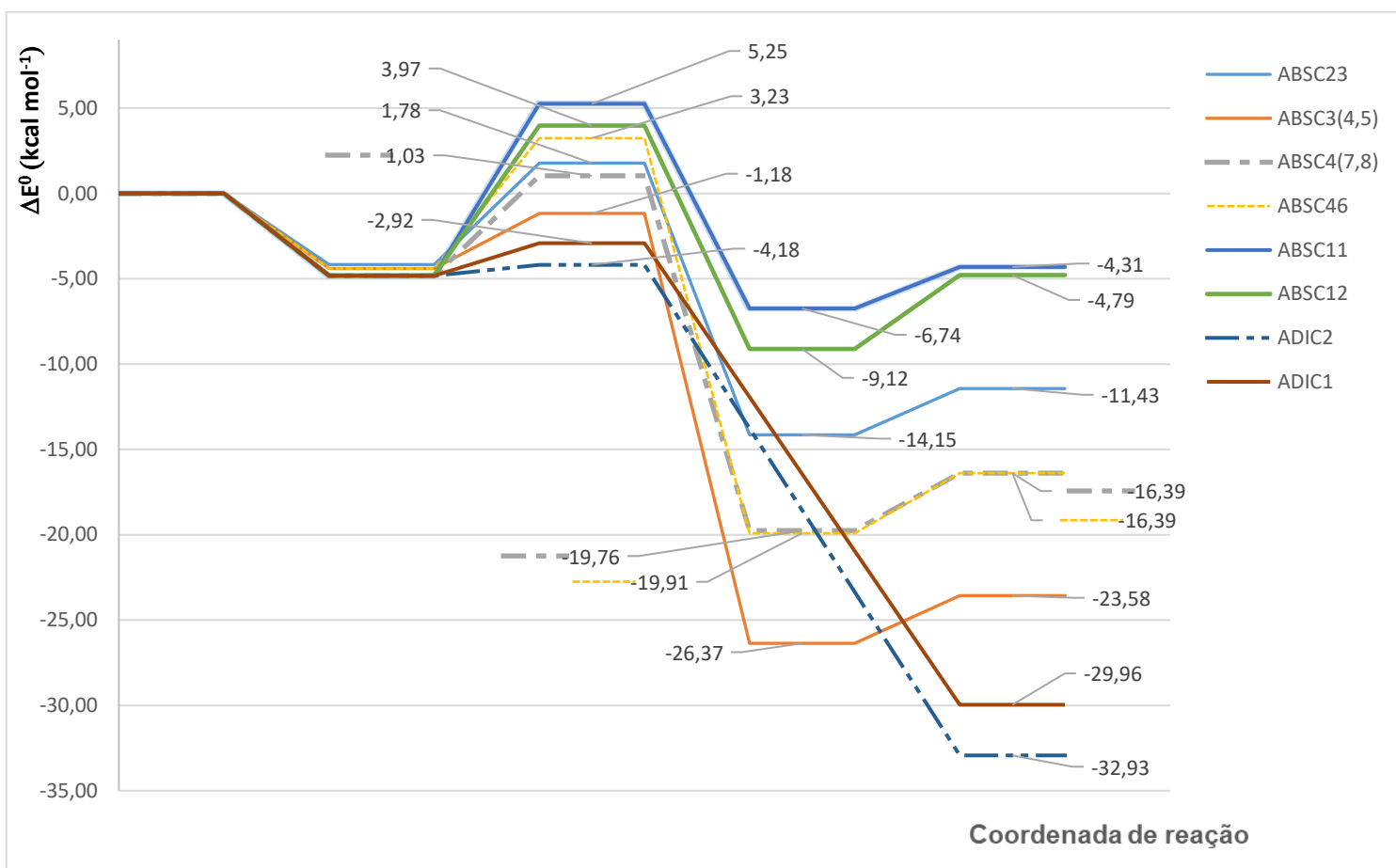


Figura 18a. Diagrama de energia para o confômero 180-180. Todos os valores com correção de energia de ponto zero vibracional.

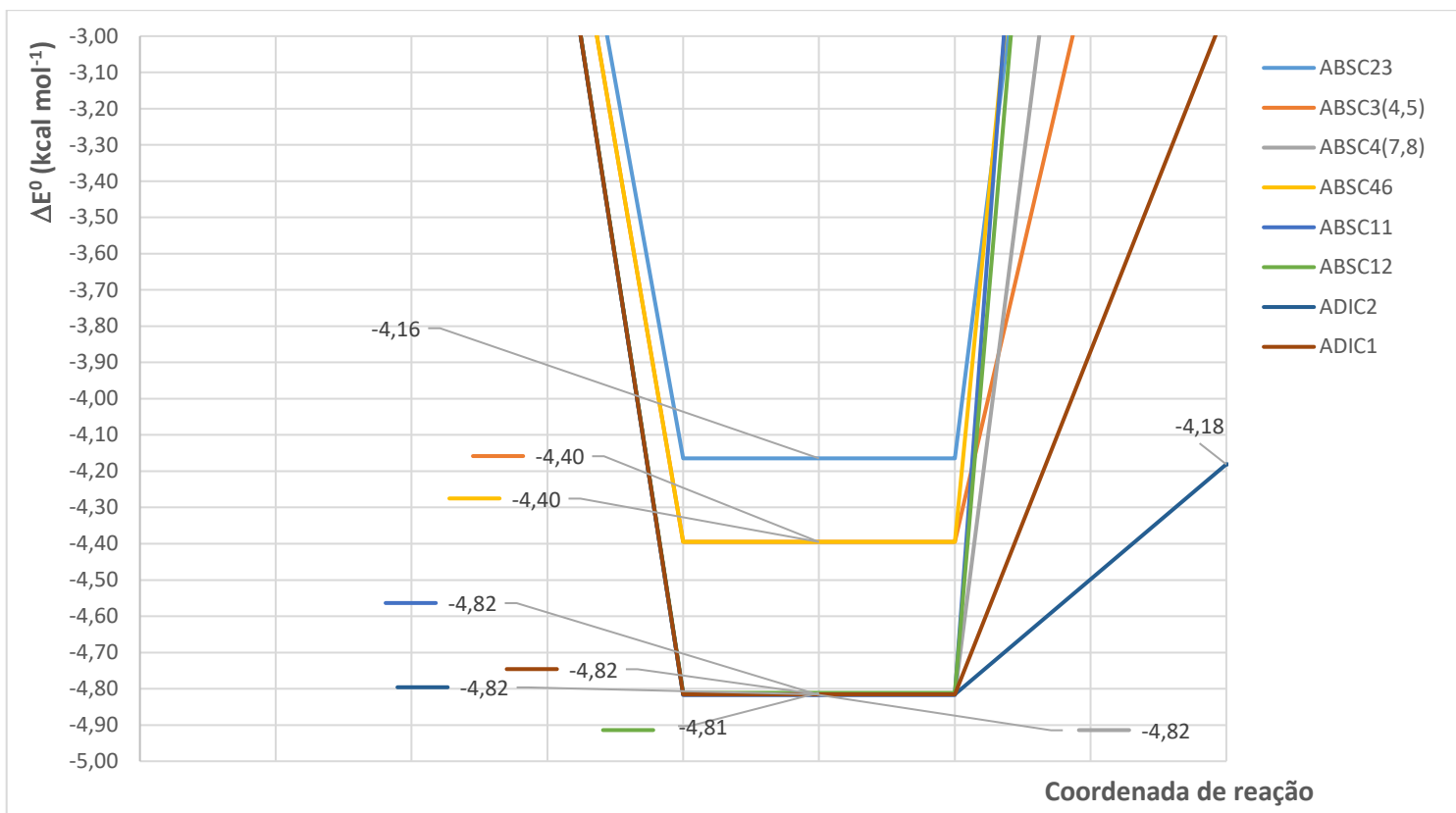
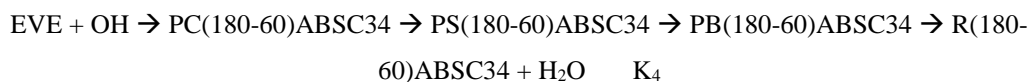
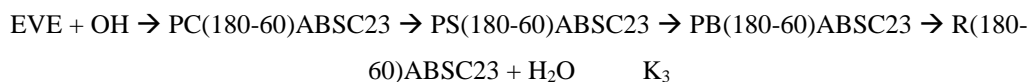
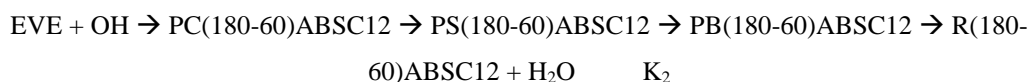
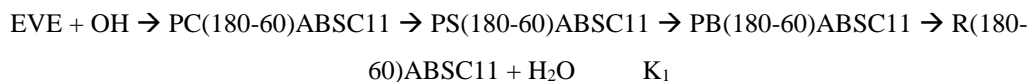
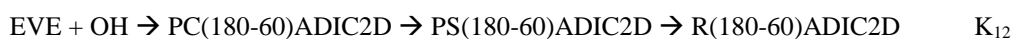
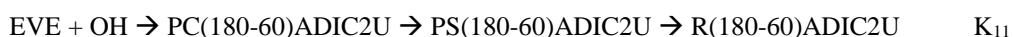
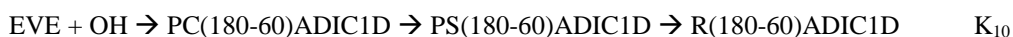
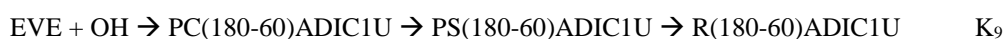
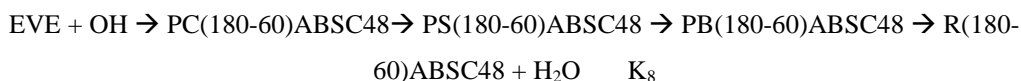
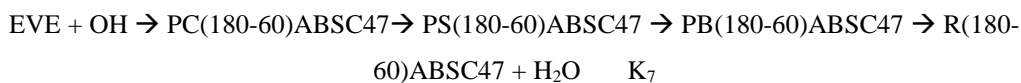
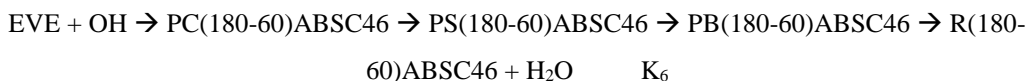
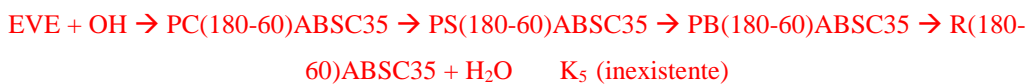


Figura 18b. Mínimos locais dos intermediários pré-barreiras para o diagrama de energia dos canais reacionais do confôrmero 180-180.

6.2.3 Confôrmero 180-60

Para este confôrmero, temos agora 12 caminhos reacionais possíveis, sendo 8 de abstração de hidrogênio e 4 de adição. Os novos caminhos reacionais se tornam distinguíveis devido ao argumento de simetria não ser mais válido. Seguem os possíveis canais reacionais:





Os caminhos K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_6 , K_8 , K_9 , K_{10} , K_{11} e K_{12} apresentaram energias com correção de energia de ponto zero vibracional para suas estruturas pré-barreira PC(180-60)ABSC11, PC(180-60)ABSC12, PC(180-60)ABSC23, PC(180-60)ABSC34, PC(180-60)ABSC46, PC(180-60)ABSC48, PC(180-60)ADIC1U, PC(180-60)ADIC1D, PC(180-60)ADIC2U, PC(180-60)ADIC2D de $-4,63 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\pm 0,1$), sendo assim intermediários equivalentes. Essa estrutura intermediária está ligada à 8 estados de transição distintos, com barreiras de 9,55, 8,60, 6,07, 4,32, 5,57, 7,72, 2,17, 1,09, 0,95 e 2,04 kcal mol^{-1} , respectivamente. No caminho K_7 temos o intermediário PC(180-60)ABSC47 com energia com correção de energia de ponto zero vibracional de $-1,77 \text{ kcal mol}^{-1}$ conectado à uma barreira apresentando energia de $3,91 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os caminhos K_7 e K_8 vão apresentar a mesma estrutura para o complexo pós-barreira em PB(180-60)ABS47 e PB(180-60)ABS48, com energia já com a correção de energia de ponto zero vibracional de $-19,70 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\pm 0,1$). As estruturas otimizadas de todos os intermediários pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras para o conformero 180-60 são relatadas na **Figura 19**. O diagrama de energia dos canais reacionais pode ser consultado na **Figura 20a** e **Figura 20b**.

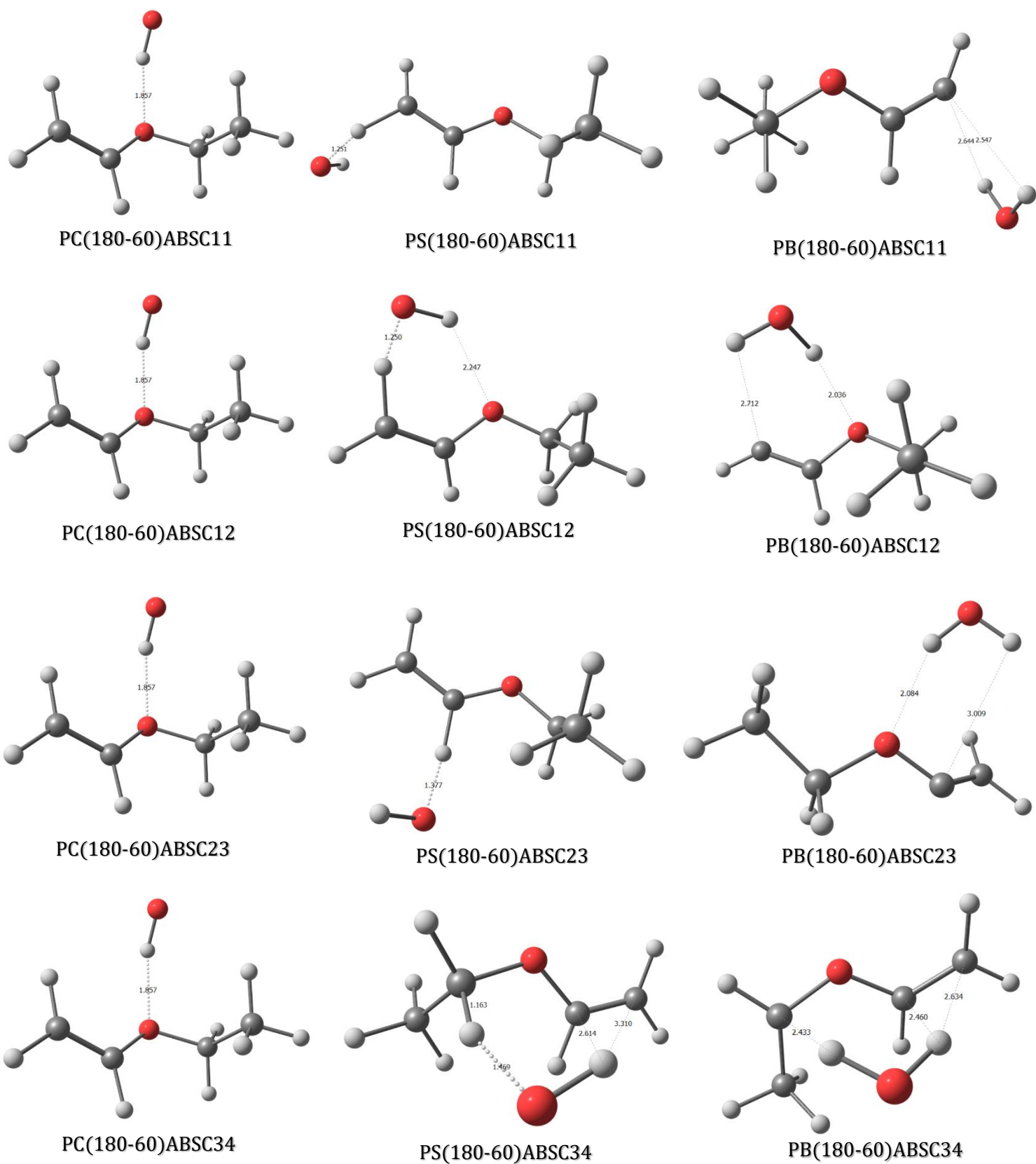
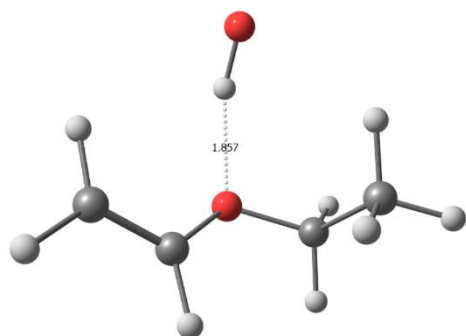
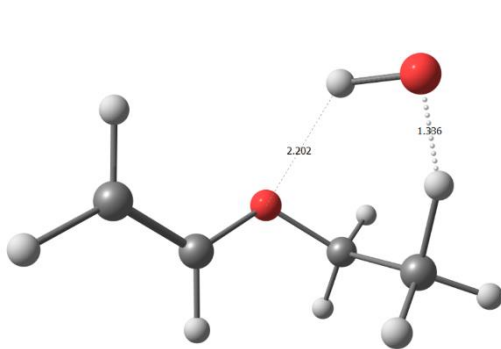


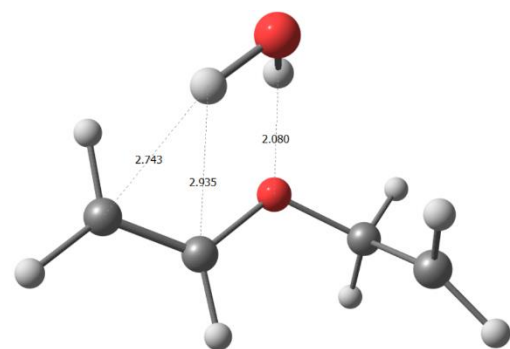
Figura 19. Estruturas de pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Distâncias intra e intermoleculares em angstroms.



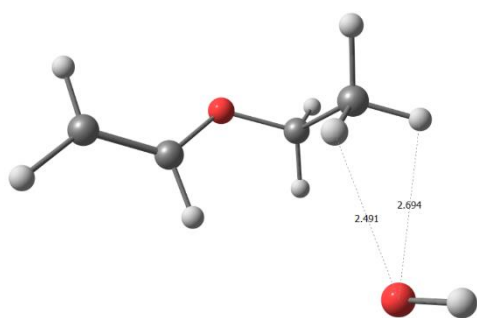
PC(180-60)ABSC46



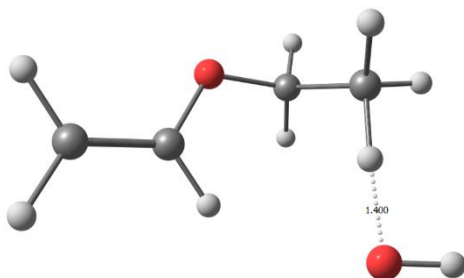
PS(180-60)ABSC46



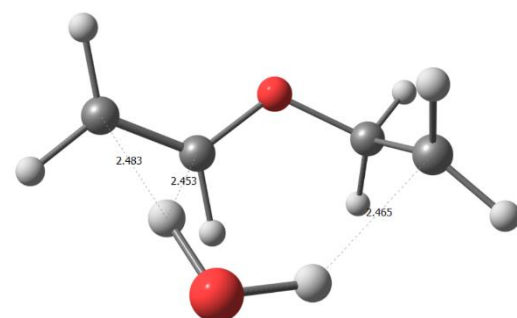
PB(180-60)ABSC46



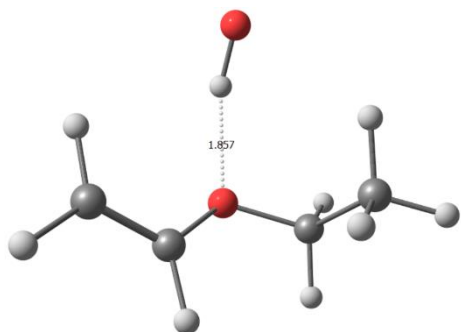
PC(180-120)ABSC47



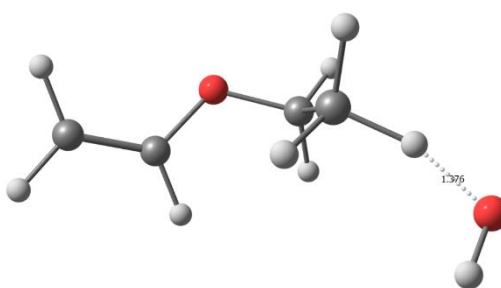
PS(180-60)ABSC47



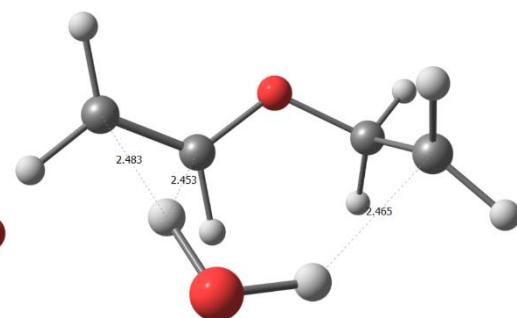
PB(180-60)ABSC47



PC(180-60)ABSC48

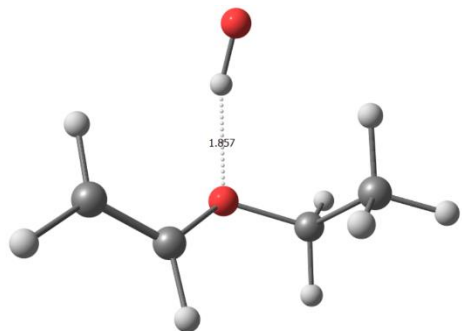


PS(180-60)ABSC48

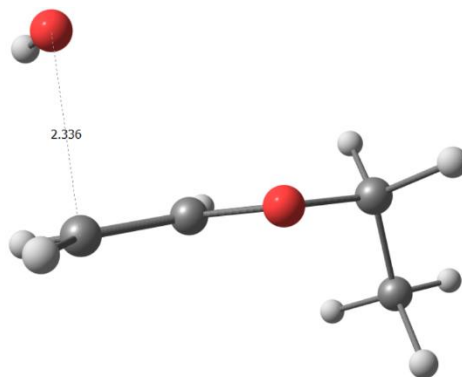


PB(180-60)ABSC48

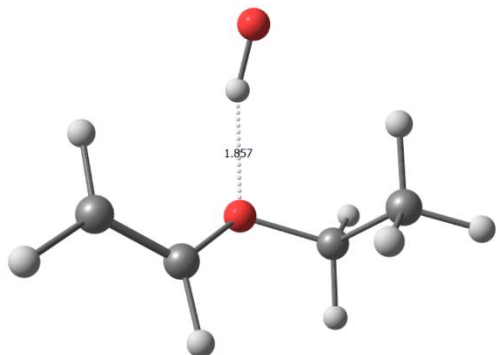
Figura 19. (continuação)



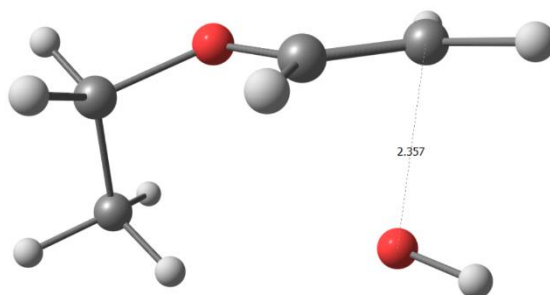
PC(180-60)ADIC1U



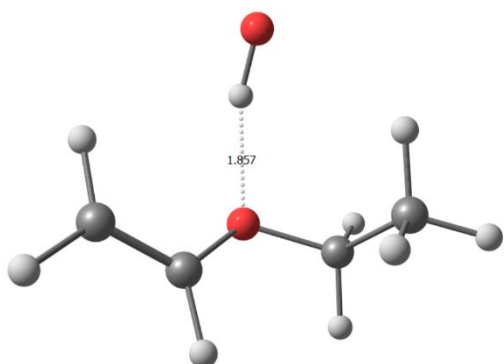
PS(180-60)ADIC1U



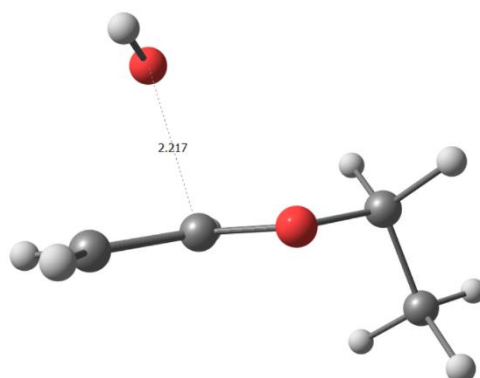
PC(180-60)ADIC1D



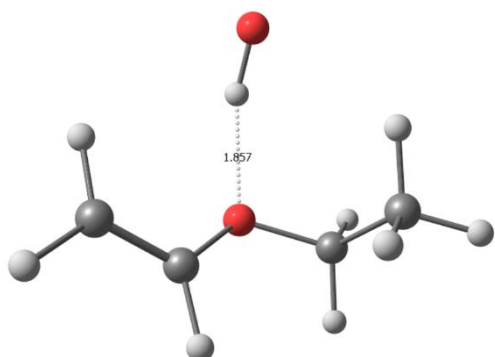
PS(180-60)ADIC1D



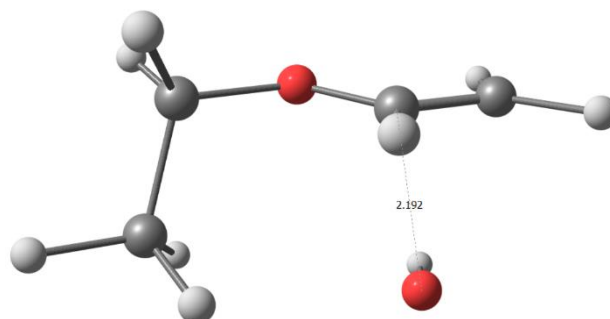
PC(180-60)ADIC2U



PS(180-60)ADIC2U



PC(180-60)ADIC2D



PS(180-60)ADIC2D

Figura 19. (continuação)

Esta conformação surge de uma rotação de 120 graus no eixo da ligação O-C do confôrmero 180-180 no sentido anti-horário. Os intermediários foram previstos pelos cálculos IRC, com exceção dos caminhos de reação K₉ e K₁₀. Devido ao grupo metila ser um grupo volumoso, seu efeito estereoquímico resulta numa menor seletividade de estabilização pela nuvem π . Isso explica a seletividade quase que majoritária pela estabilização dos intermediários pelo par e elétrons do oxigênio central. Apenas no intermediário PC(180-60)ABSC47 a sua estabilização ocorre sem nenhuma seletividade, o que pode sugerir impedimento pelo grupo metila, mesmo que ainda 3,00 kcal mol⁻¹ mais energético que o intermediário majoritário para os outros 11 caminhos de reação. Com a perda do elemento de simetria no plano vertical, as abstrações dos hidrogênios (4,5) e (7,8) se tornam distinguíveis, apresentando novos estados de transição. O mesmo ocorre nos caminhos de adição, agora sendo a orientação do ataque do radical OH (“UP” ou “DOWN”) distinguível e gerando dois possíveis estados de transição para cada adição.

Os intermediários pós-barreira seguirão a mesma lógica dos confôrmeros já mencionados, buscando estabilização sempre que possível pela nuvem π e par de elétrons isolados do oxigênio central. Dependendo da abstração, a molécula de H₂O poderá estabilizar seus dois hidrogênios pela interação mútua com a dupla ligação e o oxigênio central como nos casos do PB(180-60)ABSC12, PB(180-60)ABSC23 e PB(180-60)ABSC46; pela interação mútua com a densidade eletrônica do radical formado e a nuvem π como nos casos PB(180-60)ABSC47 (PB(180-60)ABSC48) e PB(180-60)ABSC34; ou ainda pela interação apenas com a densidade eletrônica do radical formado, como em PB(180-60)ABSC11. O pós-barreira PB(180-60)ABSC34 configura uma estrutura isomerizada do confôrmero 180-60 para o confôrmero 0-60. Isso ocorre, pois, as resultantes de força na molécula no estado de transição apontam torções em sua estrutura natural na região do grupo metila. Como resultado, o intermediário pós-barreira isomeriza para minimizar a energia. O caminho de reação K₅ surge de uma interconversão do confôrmero 180-60 para o 0-180, não sendo considerado no diagrama de energias dos canais de reação, pois o estado de transição pertence ao caminho reacional do confôrmero 0-180.

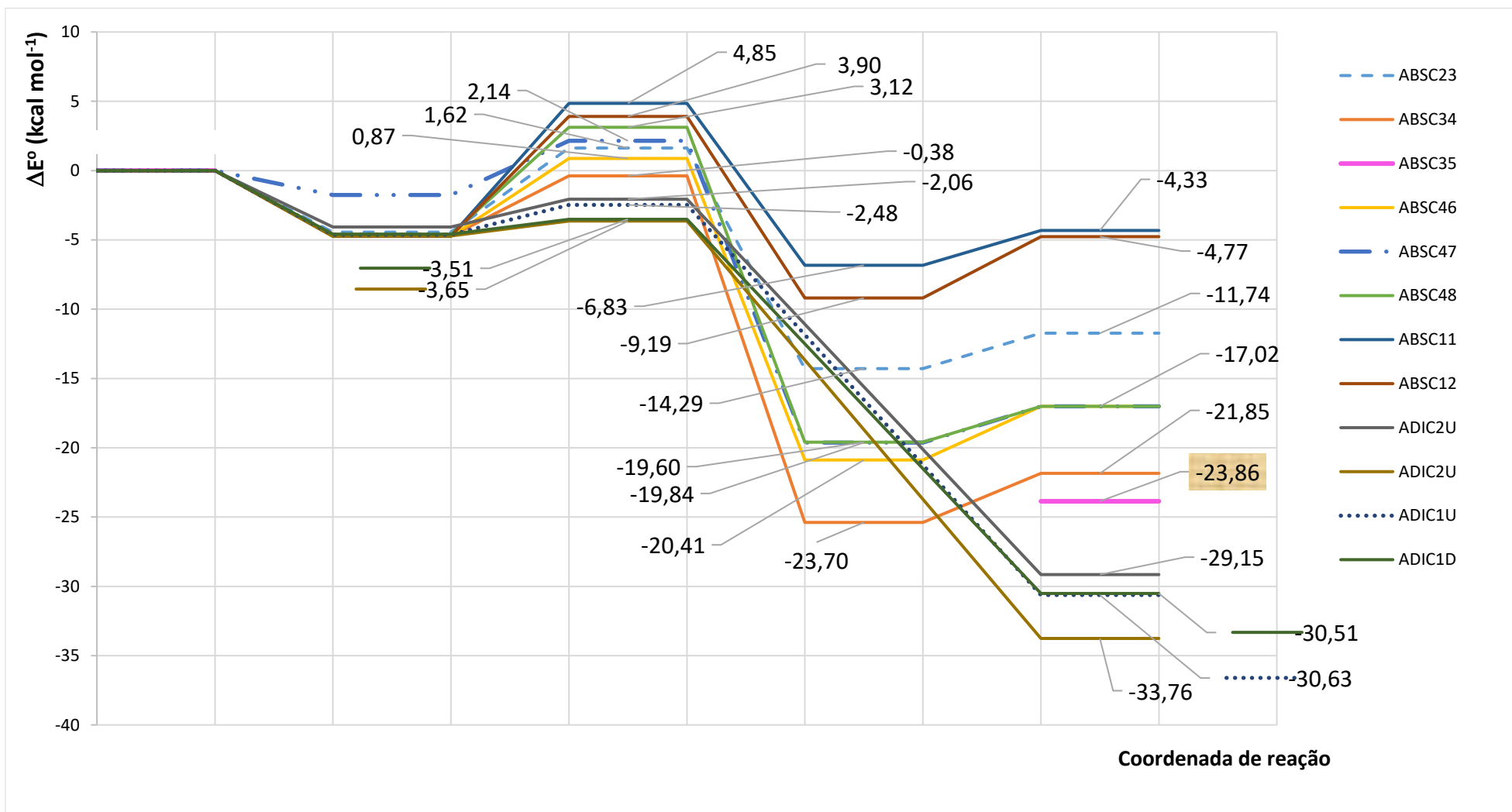


Figura 20a. Diagrama de energia para o confôrmero 180-60. Todos os valores com correção de energia de ponto zero vibracional. O caminho ABSC35 não deve ser considerado, e pode ser observado a energia do produto desse caminho, demarcado em $-23,86 \text{ kcal mol}^{-1}$ – energia similar ao produto pertencente ao diagrama de energia dos canais de reação do confôrmero 0-180 para abstração do hidrogênio análogo, aferida em $-22,23 \text{ kcal mol}^{-1}$.

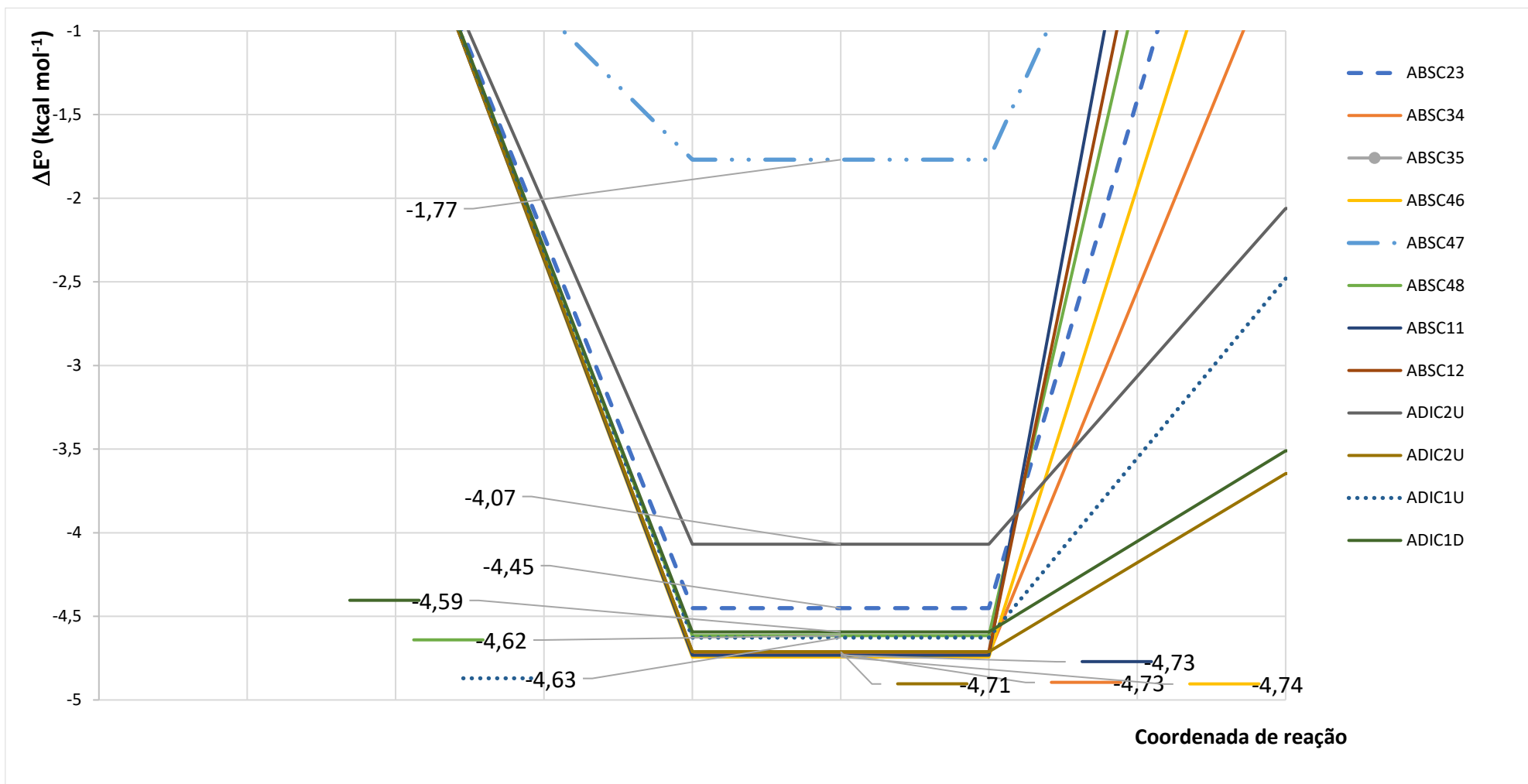
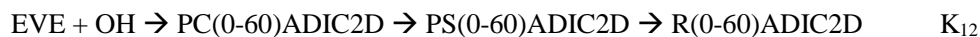
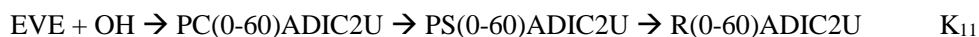
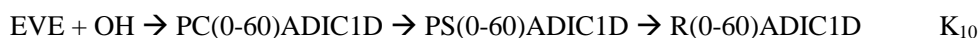
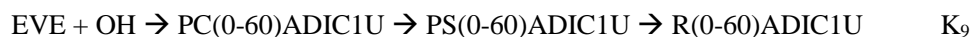
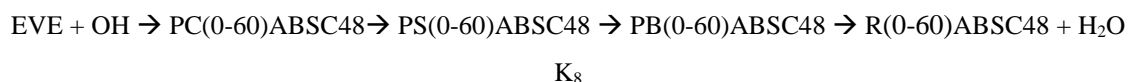
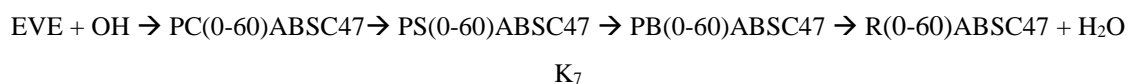
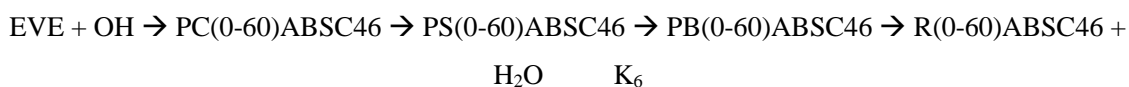
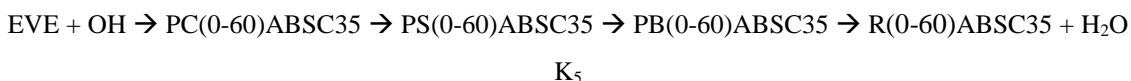
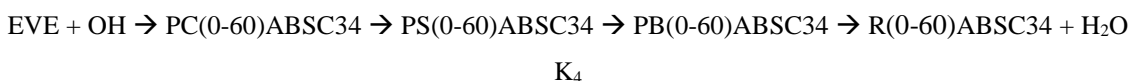
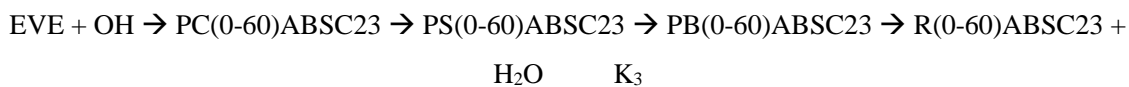
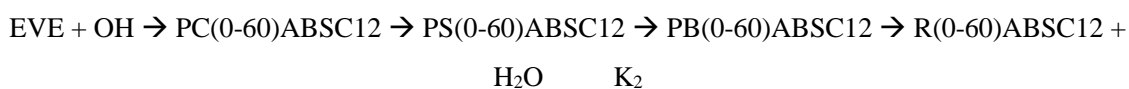
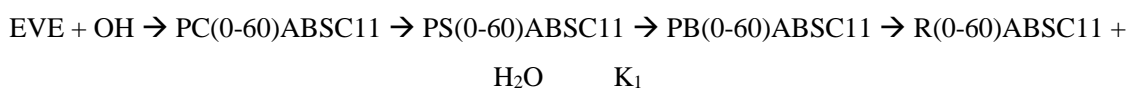


Figura 20b. Mínimos locais dos intermediários pré-barreiras para o diagrama de energia dos canais reacionais do confômero 180-60.

6.2.4 Confômero 0-60

De forma análoga ao confômero 180-60, temos 12 caminhos reacionais possíveis, sendo 8 de abstração de hidrogênio e 4 de adição. O confômero 0-60 é gerado por uma rotação de 120 graus no eixo da ligação O-C do confômero 0-180 e por esse motivo, também não sustenta o argumento de simetria. Porém, é observada degenerescência entre os caminhos de abstração dos hidrogênios 7 e 8 que será discutido com mais detalhes. Seguem os possíveis canais reacionais:



Os caminhos K_2 , K_3 , K_5 , K_6 , K_{10} e K_{12} possuem intermediários equivalentes, apresentando uma energia de $-4,40 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\pm 0,1$). Esse intermediário está conectado à 6 estados de transição distintos, sendo eles PS(0-60)ABSC12, PS(0-60)ABSC23, PS(0-60)ABSC35, PS(0-60)ABSC46, PS(0-60)ADIC1D e PS(0-60)ADIC2D, apresentando energias de barreiras com correção de energia de ponto zero vibracional de 9,16, 7,71, 2,01, 5,46, 0,36 e 2,35 kcal mol^{-1} respectivamente. Já os caminhos K_1 , K_4 , K_9 e K_{11} possuem intermediários equivalentes, apresentando energias com correção epz de $-4,07 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\pm 0,07$). Dessa estrutura, seguem 4 estados de transição distintos PS(0-60)ABSC11, PS(180-60)ABSC34, PS(0-60)ADIC1U e PS(0-60)ADIC2U, apresentando energias com correção de energia de ponto zero vibracional de 8,04, 3,23, 0,12 e 2,01 kcal mol^{-1} respectivamente. Finalmente, temos os caminhos K_7 e K_8 que apresentam degenerescência, com intermediário pré-barreira PC(0-60)ABSC4(7,8) apresentando energia com correção de energia de ponto zero vibracional de $-3,70 \text{ kcal mol}^{-1}$, conectado ao estado de transição, PS(0-60)ABSC4(7,8), com energia de barreira corrigida em 5,07 kcal mol^{-1} . Todas as estruturas otimizadas dos intermediários pré-barreira, estados de transição e pós-barreiras são relatadas na **Figura 21**. O diagrama de energia dos canais reacionais pode ser consultado na **Figura 24a** e **Figura 24b**.

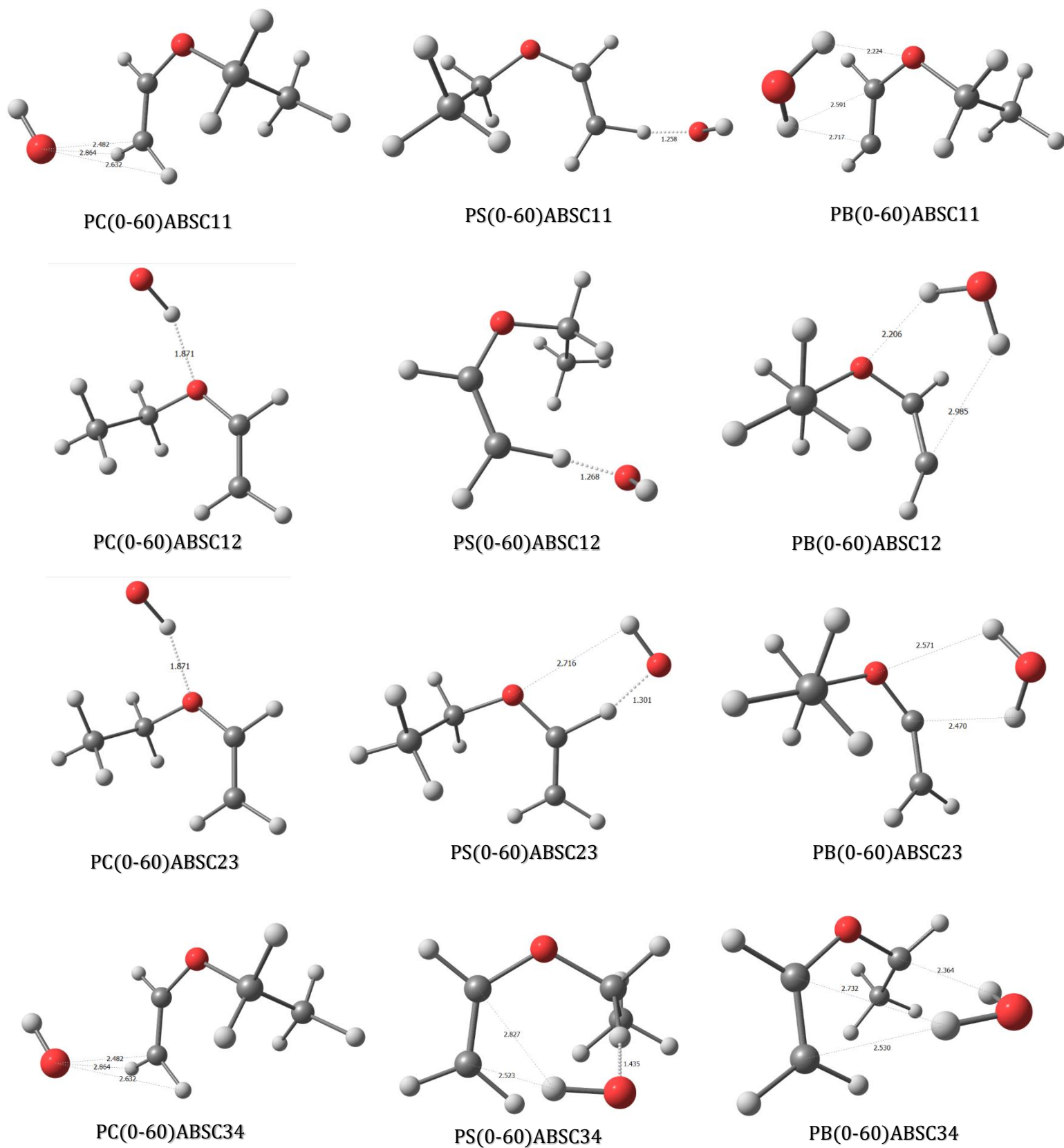
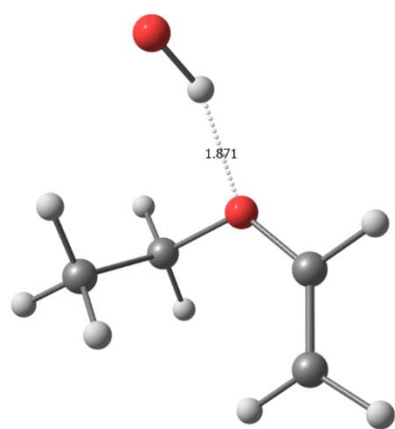
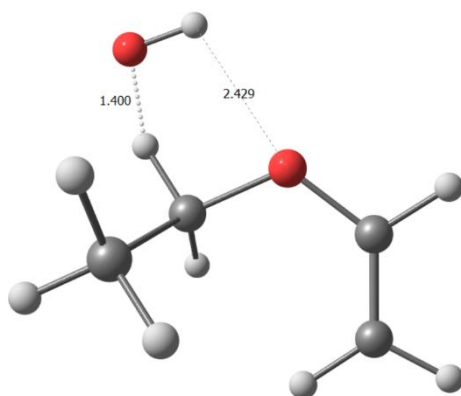


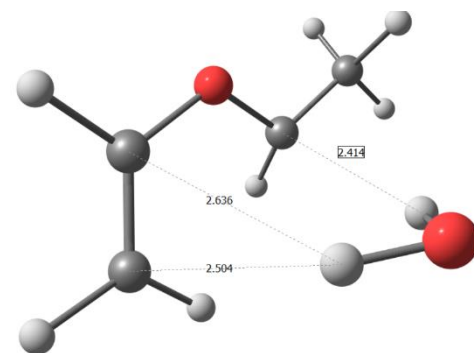
Figura 21. Estruturas de pré-barreiras, estados de transição e pós-barreiras, seguindo da esquerda para a direita. Distâncias intra e intermoleculares em angstroms.



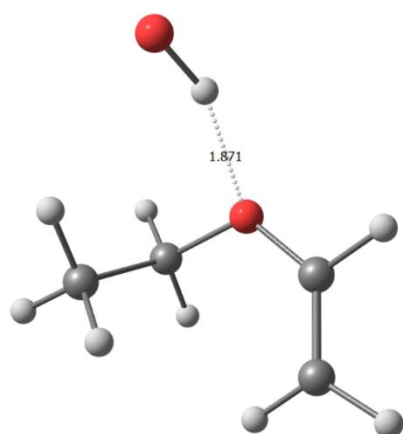
PC(0-60)ABSC35



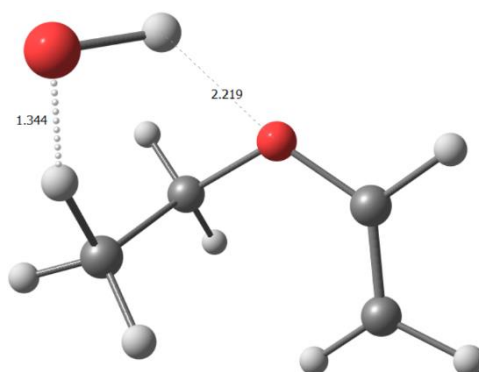
PS(0-60)ABSC35



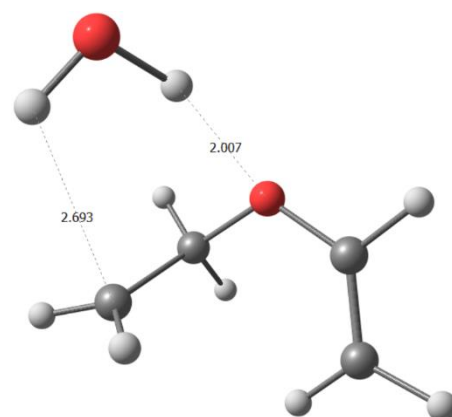
PB(0-60)ABSC35



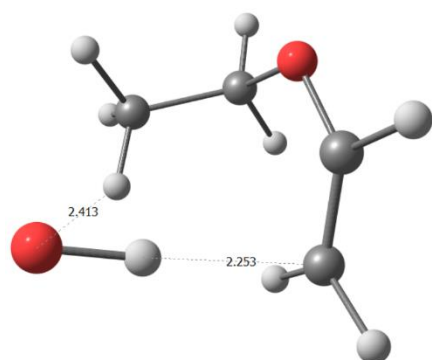
PC(0-60)ABSC46



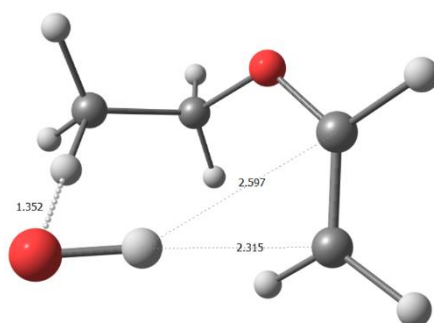
PS(0-60)ABSC46



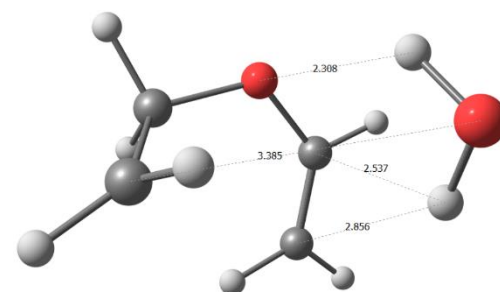
PB(0-60)ABSC46



PC(0-60)ABSC4(7,8)

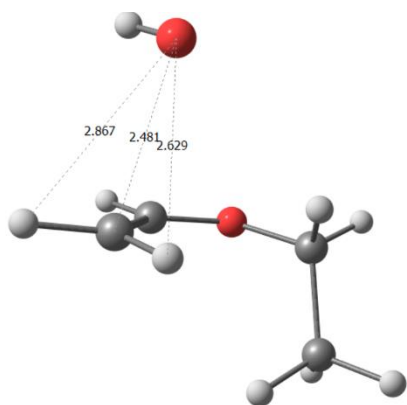


PS(0-60)ABSC4(7,8)

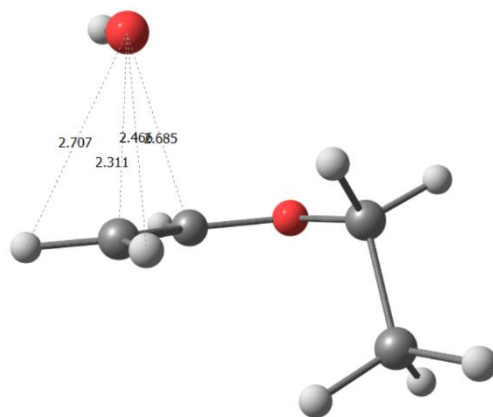


PB(0-60)ABSC4(7,8)

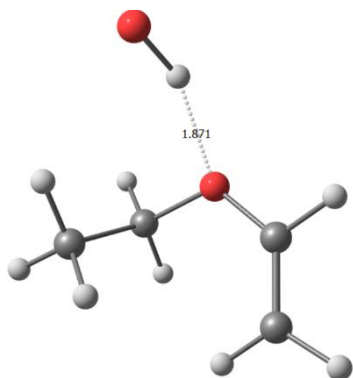
Figura 21. (continuação)



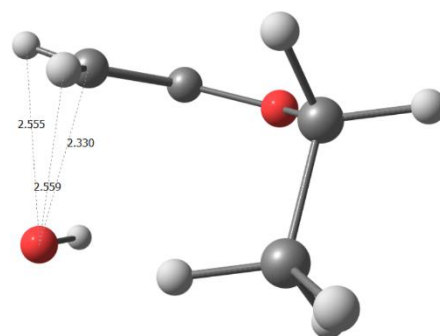
PC(0-60)ADIC1U



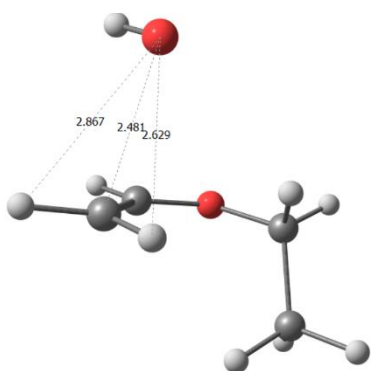
PS(0-60)ADIC1U



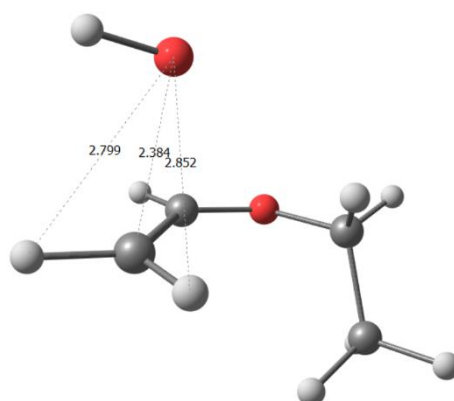
PC(0-60)ADIC1D



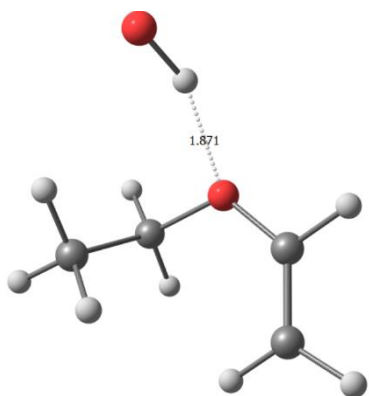
PS(0-60)ADIC1D



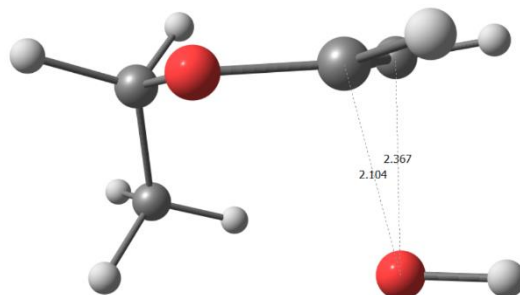
PC(0-60)ADIC2U



PS(0-60)ADIC2U



PC(0-60)ADIC2D



PS(0-60)ADIC2D

Figura 21. (continuação)

Devido à proximidade do grupo metila com a dupla ligação, alguns caminhos reacionais tanto de abstração quanto de adição terão uma maior seletividade na estabilização de seus intermediários pela nuvem π , como nos pré-complexos PC(0-60)ABSC11, PC(0-60)ABSC34, PC(0-60)ABSC4(7,8), PC(0-60)ADIC1U e PC(0-60)ADIC2U. Os intermediários restantes encontram melhor estabilidade pelo par de elétrons livre do oxigênio central e em todos os casos, a orientação do hidrogênio da hidroxila irá ser um indicativo para esse processo de estabilização na busca de um mínimo de energia. A estabilização dos intermediários pós-barreira seguirá de forma análoga discutida anteriormente, onde os átomos de hidrogênio da água formada irão estar orientados no sentido da densidade eletrônica da nuvem π , par isolado do oxigênio central ou ainda a densidade eletrônica do radical formado.

A degenerescência nos caminhos reacionais da abstração dos hidrogênios 7 e 8 pode ser explicada pela torção do grupo metila (**Figura 22**). Ao realizar um cálculo de otimização de geometria e cálculo de frequências em busca do estado de transição, podemos acompanhar a torção angular da metila (**Figura 23**), que para abstração do hidrogênio 8 irá mostrar uma torção que tenderá ao mesmo estado de transição que a abstração do hidrogênio 7, comprovando a indistinguibilidade desses caminhos reacionais. As energias das barreiras também comprovam esse argumento, aferidas com correção de energia de ponto zero vibracional em 5,07 e 5,08 kcal mol⁻¹. Essa rotação pode ser associada ao fato de que o intermediário pré-barreira PC(0-60)ABSC4(7,8) encontra melhor estabilização na densidade eletrônica da nuvem π , muito próxima do hidrogênio a ser abstraído.

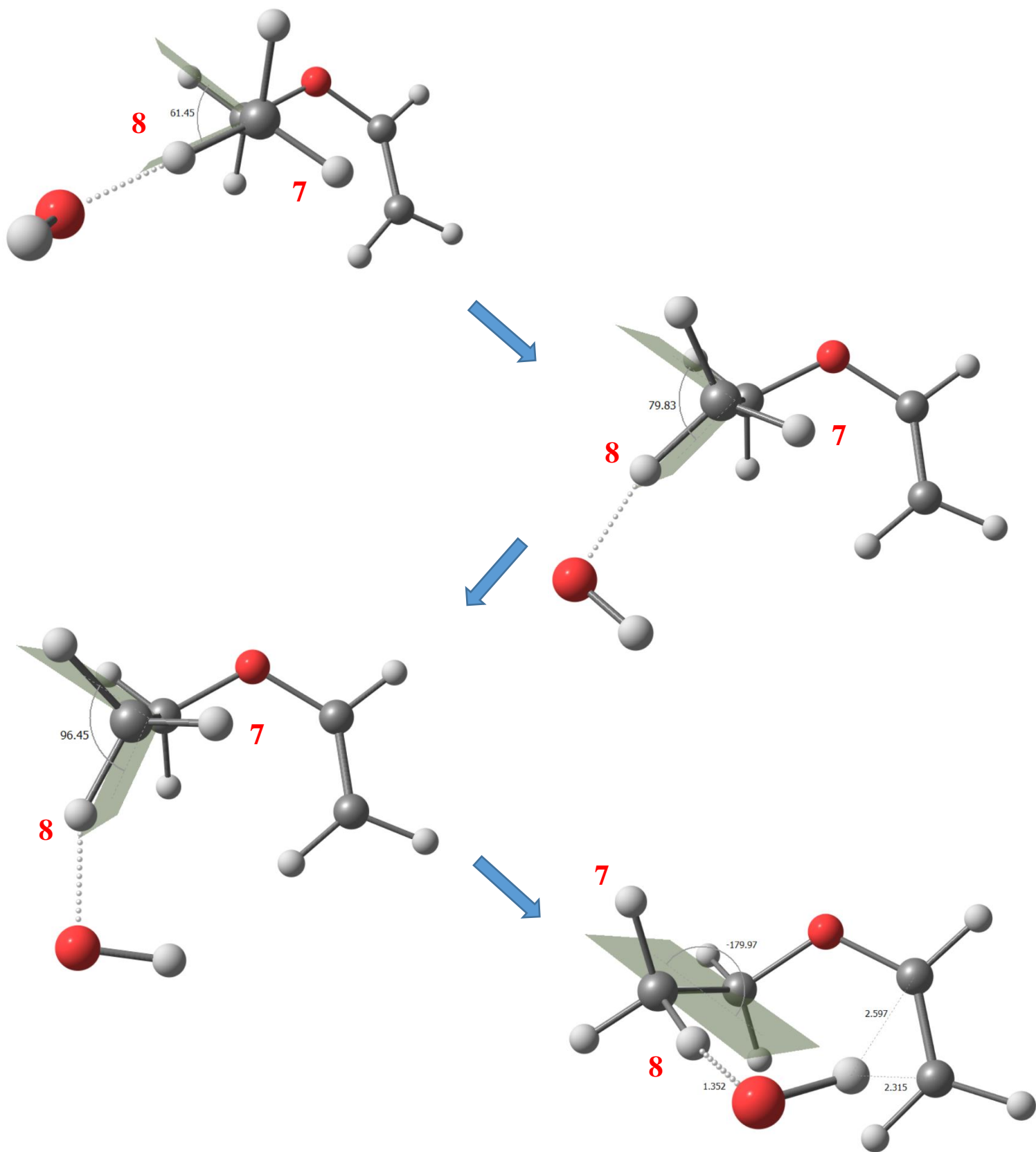


Figura 22. Análise do ângulo diedro H-C-C-H ao longo da otimização de geometria à um estado de transição pela abstração do hidrogênio 8. Se observa uma pequena torção que explica o estado de transição otimizado ser degenerado ao da abstração do hidrogênio 7.

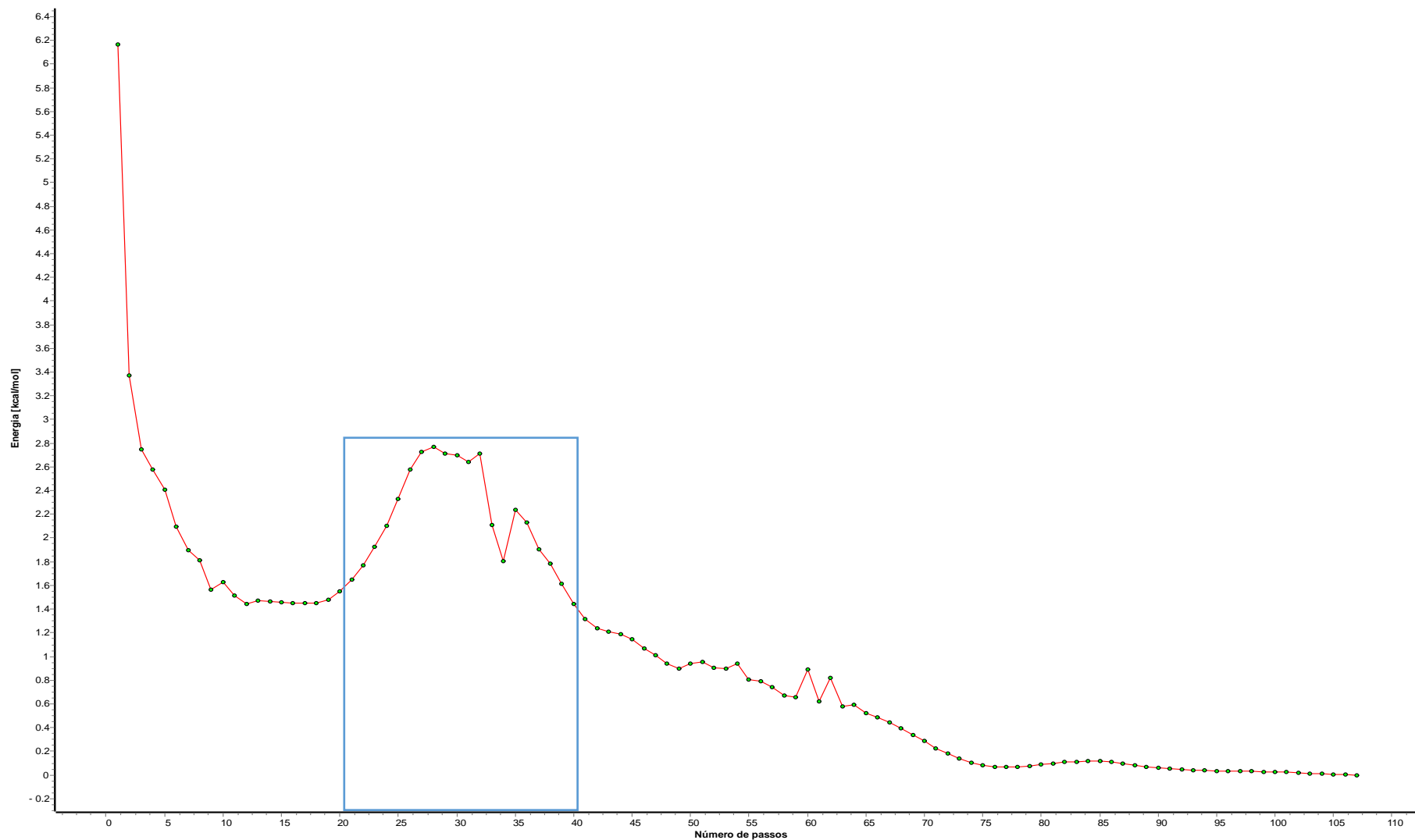


Figura 23. Gráfico da convergência de energia do processo de otimização para a abstração do hidrogênio 8 até o estado de transição. A região demarcada mostra as energias eletrônicas absolutas de cada passo de otimização no momento da torção do grupo metila. A energia eletrônica absoluta máxima do sistema durante a torção é de 2,77 kcal mol⁻¹.

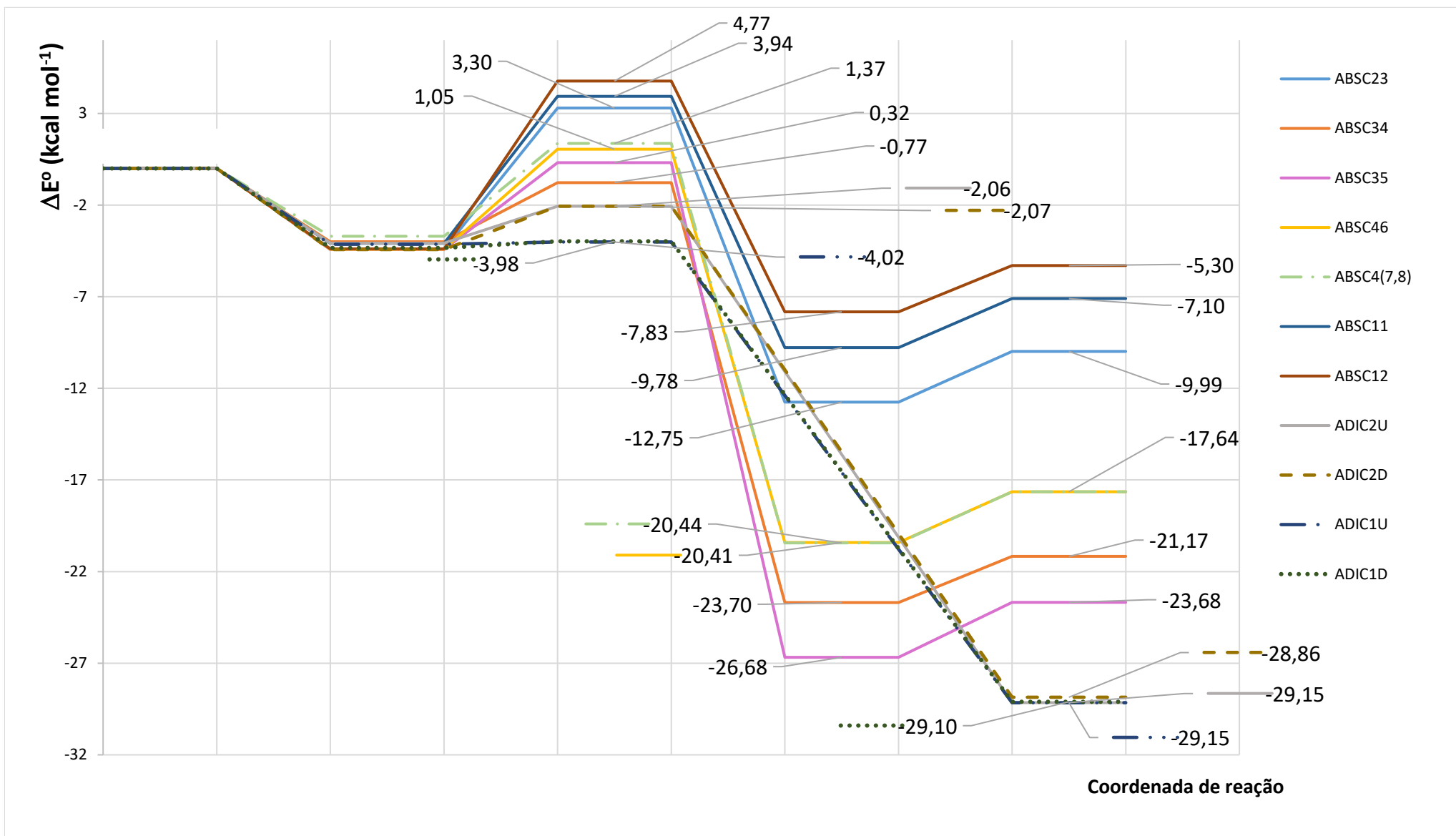


Figura 24a. Diagrama de energia dos canais reacionais para o confômero 0-60. Todos os valores com correção de energia de ponto zero vibracional.

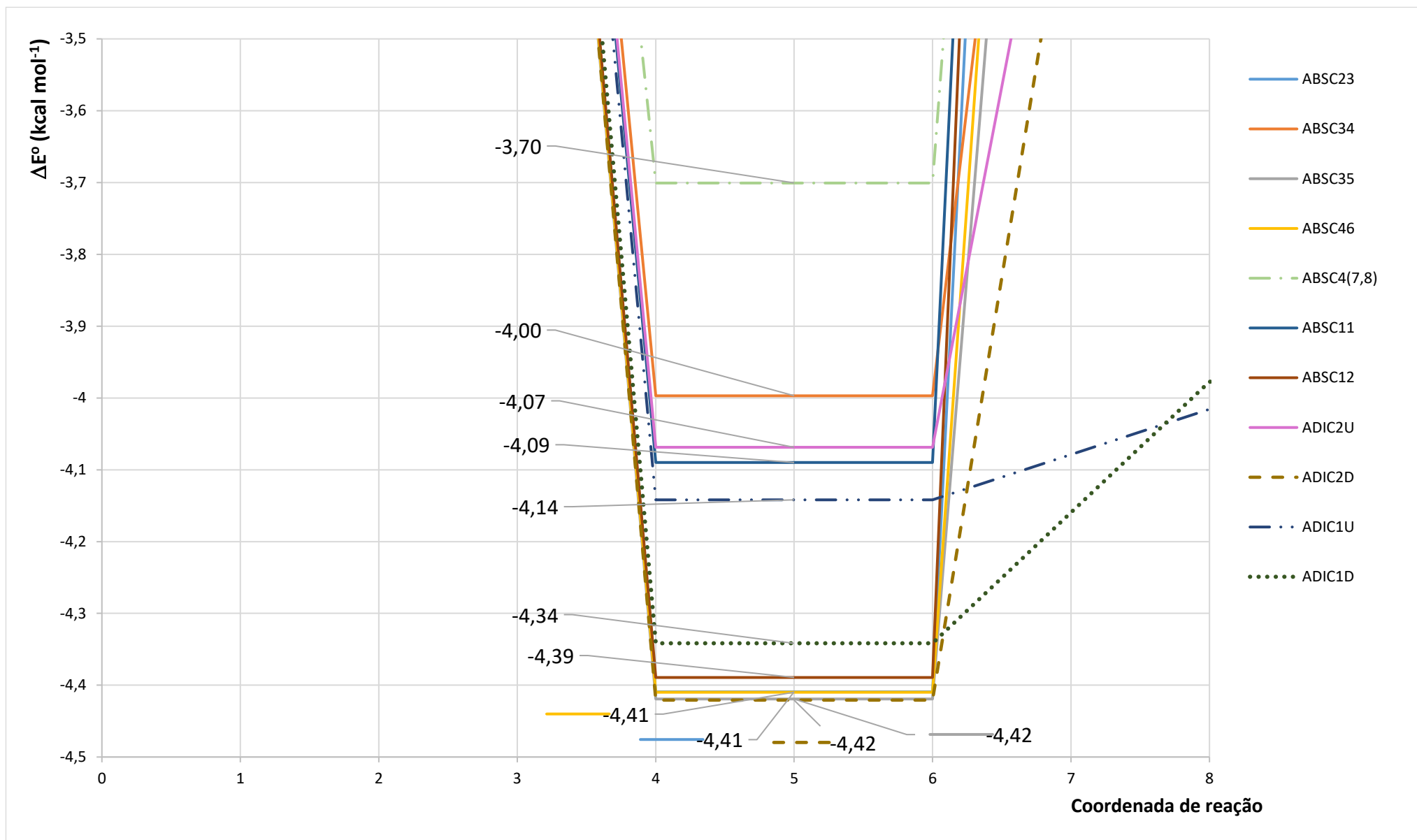


Figura 24b. Mínimos locais dos intermediários pré-barreiras para o diagrama de energia dos canais reacionais do confômero 0-60.

7. CONCLUSÕES

Como proposto nesse projeto, os resultados obtidos sobre a reação EVE + OH foram apresentados e discutidos, confirmando suas conformações mais estáveis, sendo definido os múltiplos caminhos reacionais para abstrações de hidrogênio e adições de OH e estudados os mecanismos reacionais de todas as estruturas previstas, apresentadas em seus respectivos diagramas de energia de reações. No que diz respeito a dinâmica da reação, o oxigênio central e a dupla ligação do grupo vinílico do EVE desempenham papel fundamental em todas as conformações, assim como o grupo metila terminal contribuindo com repulsões eletrônicas, sendo um grupo volumoso, determinando estruturas intermediárias que resguardaram semelhanças estereoquímicas em cada conformação, desempenhando papel fundamental no mecanismo global da reação. Cada caminho reacional apresentou seu estado de transição característico, sendo reportado nesse trabalho todas as possibilidades de abstrações de hidrogênio e adições de OH em cada conformação. Com exceção do caminho reacional K_5 para o confôrmero 180-60, que se mostrou inexistente, uma vez que o estado de transição é observado a partir de uma interconversão do confôrmero 180-60 ao 0-180, o que confirma um estado de transição referente ao confôrmero 0-180. Além disso, energias de produtos isolados dos caminhos de abstração do hidrogênio 5 (R(0-18)ABSC3(4,5) e R(180-60)ABSC35) foram comparadas, mostrando variação de 1,00 kcal mol⁻¹, fundamentando as conclusões reportadas, ambos produtos isolados contemplando geometrias do conformero 0-180.

Quando analisamos os valores de barreira calculados e comparamos entre canais, é observado que os canais de adição são os mais favoráveis como a literatura relata, apresentando as menores barreiras, chegando a valores de 8 até 10 kcal mol⁻¹ menores que as barreiras dos canais de abstração. O carbono vinílico terminal se mostra o canal preferido à adição do radical OH, corroborando com os produtos radicalares levemente mais estáveis, porém sendo a maior contribuição a da disposição das nuvens eletrônicas no momento do ataque. As barreiras são menores em até 2,00 kcal mol⁻¹, quando comparadas com o canal de adição no carbono vinílico central. Particularmente nos canais de adição não degenerados, as adições que ocorressem se aproximando do plano da ligação -C=C- menos impedido, se mostraram canais mais favoráveis, porém ambas possibilidades se mostram próximas em

energia e muito prováveis. Observando os canais de abstração, os canais de abstração do hidrogênio 1 e 2 (carbono vinílico terminal) são caminhos menos prováveis, apresentando barreiras de 8,00 até 10,00 kcal mol⁻¹, o que se é esperado. Sobre os canais de abstração dos hidrogênios, os canais tanto degenerados (confôrmeros 180-180 e 0-180) quanto não degenerados (confôrmeros 180-60 e 0-60) de abstração dos hidrogênios 4 e 5 se mostraram os mais prováveis em seguida dos hidrogênios pertencentes ao grupo metila, com barreiras que começam em 2,00 kcal até 4,32 kcal mol⁻¹ e de 5,00 até 7,72 kcal mol⁻¹, respectivamente.

De maneira detalhada, um modelo teórico de mecanismo foi proposto para a reação de EVE + OH, minuciosamente discutida, sendo este o mais completo até então presente na literatura. Com isso, o entendimento sobre a reação EVE + OH poderá ser acessado para estudos futuros, no tocante tanto da Química Atmosférica e de Combustão. Perspectivas futuras visam a publicação deste trabalho em conjunto com a proposta de estudo cinético teórico.

7 . REFERÊNCIAS

- AGUILERA SAMMARITANO, M., GONZÁLEZ VERA, M., MARCELO COMETTO, P., NICOLA TEJERO, T., BAUERFELDT, G. F., MELLOUKI, A.. Temperature dependence of rate coefficients for the gas phase reaction of OH with 3-chloropropene. A theoretical and experimental study. *Chemical Physics Letters* **2020**, 137757.
- ANDERSEN, A., CARTER, E. A. First-principles-derived kinetics of the reactions involved in low-temperature dimethyl ether oxidation. *Molecular Physics* **2008**, 106(2-4), 367–396.
- ATADINÇ, F. et al. Theoretical Study of Hydrogen Abstraction from Dimethyl Ether and Methyl Tert-butyl Ether by Hydroxyl Radical. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 10, 1797–1806.
- BARBOSA, T. DA S., NIETO, J. D., COMETTO, P. M., LANE, S. I., BAUERFELDT, G. F., ARBILLA, G.. Theoretical calculations of the kinetics of the OH reaction with 2-methyl-2-propen-1-ol and its alkene analogue. *RSC Adv.* **2014**, 4(40), 20830–20840.
- BENTSEN, N. S., JACK, M. W., FELBY, C., THORSEN, B. J. Allocation of Biomass Resources for Minimising Energy System Greenhouse Gas Emissions. *Energy* **2014**, 69, 506–515.
- BONGIOVANNI, R., SANGERMANO, M., MALUCELLI, G., PRIOLA, A., LEONARDI, A., AMEDURI, B., POLLICINO, A., RECCA, A.. Fluorinated vinyl ethers as new surface agents in the photocationic polymerization of vinyl ether resins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41(18), 2890–2897.
- BOTTONI, A., CASA, P. DELLA, POGGI, G. Reactions between the OH radical and oxygen-containing atmospheric pollutants: A Theoretical Description. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2001**, 542, 1–3, 123–137.
- CARR, S. A., STILL, T. J., BLITZ, M. A., ESKOLA, A. J., PILLING, M. J., SEAKINS, P. W., SHANNON, R. J., WANG, B., ROBERTSON, S. H.. Experimental and Theoretical Study of the Kinetics and Mechanism of the Reaction of OH Radicals with Dimethyl Ether. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117(44), 11142–11154.

CLARK, T. C., DOVE, J. E. Examination of Possible Non-Arrhenius Behavior in the reactions. *Canadian Journal of Chemistry* **1973**, 51(13), 2147–2154.

COUTINHO, N. D., SILVA, V. H. C., DE OLIVEIRA, H. C. B., CAMARGO, A. J., MUNDIM, K. C., AQUILANTI, V. Stereodynamical Origin of Anti-Arrhenius Kinetics: Negative Activation Energy and Roaming for a Four-Atom Reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6(9), 1553–1558.

COUTINHO, N. D., CARVALHO-SILVA, V. H., DE OLIVEIRA, H. C. B., AQUILANTI, V. The $\text{HI} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{I}$ Reaction by First-Principles Molecular Dynamics: Stereodirectional and anti-Arrhenius Kinetics. *Lecture Notes in Computer Science* **2017**, 297–313.

COUTINHO, N. D., AQUILANTI, V., SANCHES-NETO, F. O., VAZ, E. C., CARVALHO-SILVA, V. H. First-Principles Molecular Dynamics and Computed Rate Constants for the Series of OH-HX Reactions (X=H or the Halogens): Non-Arrhenius Kinetics, Stereodynamics and Quantum Tunnel. *Lecture Notes in Computer Science* **2018**, 605–623.

CRAMER, C. J. Essentials of Computational Chemistry. 2nd Ed. *John Wiley & Sons, Ltd.*, **2004**.

CURRAN, H. J. Developing Detailed Chemical Kinetic Mechanisms for Fuel Combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2018**.

DE JESUS, N. D., DA SILVA, A. B. M. J., TEJERO, N. T., MACHADO, S. G., XAVIER Jr, F. N., BAUERFELDT, F. G. Chemical mechanism for the decomposition of CH_3NH_2 and implications to interstellar glycine. *Monthly Notices of Royal Astronomical Society* **2021**, 501, 1202-1214.

DI TOMMASO, S., ROTUREAU, P., ADAMO, C. Oxidation Mechanism of Aliphatic Ethers: Theoretical Insights on the Main Reaction Channels. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116(36), 9010–9019.

DILL, K. A., BROMBERG, S., STIGTER, D. Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology. *Garland Science*, New York, **2003**.

EVANS, M. G., POLANYI, M. Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution. *Transactions of the Faraday Society* **1935**, 31, 875-894.

EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, 3, 307-315.

FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., GILL, P.W.M., JOHNSON, B.G., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., KEITH, T.A., PETERSSON, G.A., MONTGOMERY, J.A., RAGHAVACHARI, K., ALLAHAM, M.A., ZAKRZEWSKI, V.G., ORTIZ, J.V., FORESMAN, J.B., CIOŚŁOWSKI, J., STEFANOV, B.B., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., PENG, C.Y., AYALA, P.Y., CHEN, W., WONG, M.W., ANDRES, J.L., REPLOGLE, E.S., GOMPERTS, R., MARTIN, R.L., FOX, D.J., BINKLEY, J.S., DEFREES, D.J., BAKER, J., STEWART, J.P., HEAD-GORDON, M., GONZALES, C., POPLE, J.A. Gaussian 03. *Gaussian Inc., Wallingford, CT* **2003**.

FRANCISCO, J. S.. On the competition between hydrogen abstraction versus C-O bond fission in initiating dimethyl ether combustion. *Combustion and Flame* **1999**, 118(1-2), 312–316.

FUKUI, K., The Path of Chemical-reactions – The IRC Approach. *Accounts of Chemical Research*. **1981**, 14, 363-368.

GONZALEZ, C., SCHLEGEL, H.B. An Improved Algorithm for Reaction Path Following. *J. Chem. Phys* **1989**, 90, 2154–2161.

HAN, D., CAO, H., LI, J., LI, M., HE, M., HU, J. Computational Study on the Mechanisms and Rate Constants of the OH-initiated Oxidation of Ethyl Vinyl Ether in Atmosphere. *Chemosphere* **2014**, 111, 61-69.

HAN, D., CAO, H., SUN Y., HE M. Mechanistic and Kinetic Study on the Ozonolysis of Ethyl Vinyl Ether and Propyl Vinyl Ether. *Struct Chem* **2011**, 23, 499-514.

HOUSTON, P.L, Chemical Kinetics and Dynamics, *Dover Publication, Inc.*, New York, **2006**.

HILL, T.L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. *Dover Publications, Inc.*, New York, **1986**.

HRATCHIAN, H. P., SCHLEGEL, H. B. Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years. *Ed. Elsevier*, Amsterdam, **2005**, 195-249.

HYMAN, M. Biodegradation of Gasoline Ether Oxygenates. *Current Opinion in Biotechnology* **2003**, 24(3), 443-450.

KENDALL, R. A., DUNNING JR., T. H., HARRISON, R. J. Electron Affinities of the First-row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions, *J. Chem. Phys* **1992**, 96, 6796-806. ;

KOTTISCH, V., MICHAUDEL, Q., FORS, B. P.. Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Controlled by Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138(48), 15535–15538.

LIN, X.-X., LIU, Y.-R., HUANG, T., CHEN, J., JIANG, S., HUANG, W.. A flexible transition state searching method for atmospheric reaction systems. *Chemical Physics* **2015**, 450-451, 21–31.

LIU, X. et al. *Fuel* **2016**, 165, 513-525.

NASH, J. J., FRANCISCO, J. S. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 236-241.

NEESE, F. The ORCA Program System. *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, 2, 73-78.

OLIVEIRA, R. C. DE M.; BAUERFELDT, G. F. Implementation of a Variational Code for the Calculation of Rate Constants and Application to Barrierless Dissociation and Radical Recombination Reactions: $\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}_3+\text{OH}$. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, 1-9.

ROBERTSON, S.H., GLOWACKI, D.R., LIANG, C.H., MORLEY, C., PILLING, M.J. MESMER (Master Equation Solver for Multi-Energy Well Reactions), an Object-oriented C++ Program for Carrying out ME Calculations and Eigenvalue-eigenvector Analysis on Arbitrary Multiple Well Systems, **2008**. <<http://sourceforge.net/projects/mesmer>>.

RODRIGUES-SANTOS, C., ECHEVARRIA, A., SANT'ANNA, C., BITENCOURT, T., NASCIMENTO, M., BAUERFELDT, G.. Quantitative Structure–Property Relationship (QSPR) Models for a Local Quantum Descriptor: Investigation of the 4- and 3-Substituted-Cinnamic Acid Esterification. *Molecules* **2015**, 20(9), 17493–17510.

ROY, S., SCHOPF, P., WARSHEL, A.. Origin of the Non-Arrhenius Behavior of the Rates of Enzymatic Reactions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, 121(27), 6520–6526.

SCARFOGLIERO, M., PICQUET-VARRAULT, B., SALCE, J., DURAND-JOLIBOIS, R., DOUSSIN J-F. Kinetic and Mechanistic Study of the Gas-phase Reactions of a Series of Vinyl Ethers with the Nitrate Radical. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 11074-11081.

SILVA, V. H. C., AQUILANTI, V., DE OLIVEIRA, H. C. B., MUNDIM, K. C. Uniform description of non-Arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution. *Chemical Physics Letters* **2013**, 590, 201–207.

SQUILLACE, P. J., PANKOW, J. F., KORTE, N. E., ZOGORSKI, J. S. Environmental Behavior and Fate of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey* **1996**, 203-96.

STEINFELD, J. I., FRANCISCO, J. S., HASE, W. L.. Chemical Kinetics and Dynamics. 2 Ed. *Prentice-Hall*, New Jersey, **1998**.

THIAULT, G., THÉVENET, R., MELLOUKI, A., LE BRAS, G. OH and O₃-initiated Oxidation of Ethyl Vinyl Ether. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 613-619.

TRANter, R. S., WALKER, R. W. Rate constants for the reactions of H atoms and OH radicals with ethers at 753 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3(21), 4722–4732.

VILA JUNIOR, J. Compostos Orgânicos Voláteis: Transformações e Efeitos Nocivos. Disponível em: <https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf> Acesso em 02 de agosto de **2021**.

YOON, S. H., LEE, C. S. Effect of Undiluted Bioethanol on Combustion and Emissions Reduction in a SI Engine at Various Charge Air Conditions. *Fuel* **2012**, 97, 887–890.

ZAVALA-OSEGUERA, C., ALVAREZ-IDABOY, J. R., MERINO, G., GALANO, A.. OH Radical Gas Phase Reactions with Aliphatic Ethers: A Variational Transition State Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113(50), 13913–13920.

ZELLNER, R.. Non-Arrhenius behavior in bimolecular reactions of the hydroxyl radical. *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83(1), 18–23.

ZHAO, Y., TRUHLAR, D. G. Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: The MPW1B95 and MPWB1K models and comparative assessments for hydrogen bonding and van der Waals interactions. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 6908–6918.

ZHAO, Y., TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215-41.

ZHOU, S., BARNES, I., ZHU, T., BEJAN, I., BENTER, T.. Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals and O₃ with Selected Vinyl Ethers. *Journal of Physical Chemistry A*. **2006**, 11, 7386-7392.

ZHOU, C. W., SIMMIE, J. M., CURRAN, H. J. An ab initio/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus study of the hydrogen-abstraction reactions of methyl ethers, H₃COCH₃-x(CH₃)_x, x = 0–2, by ·OH; mechanism and kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12(26), 7221.

ZHURKO G. A. Chemcraft - Graphical Program for Visualization of Quantum Chemistry Computations. *Ivanovo, Russia*, **2005**. <<https://chemcraftprog.com>>.