

Energética das vias de dissociação primárias do acetato de metila usando cálculos do funcional de densidade (DFT) e teoria RRKM.

Noriberto Araújo Pradie¹(PG)*, Harald Victor Linnert¹(PQ) * noribert@iq.usp.br

1-Instituto de Química- USP, Av. Prof Lineu Prestes, 748, Butantã, São Paulo, S.P., CEP 05508-900, Brasil.

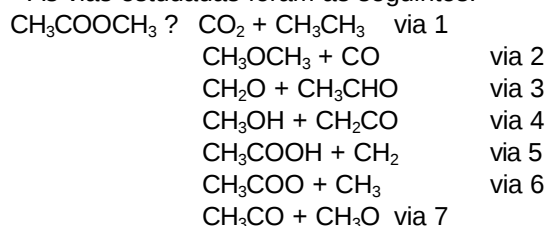
Palavras Chave: acetato de metila, RRKM, DFT, barreiras de energia, parâmetros de Arrhenius.

Introdução

Os acetatos são emitidos na combustão incompleta do biodiesel¹ e também são produzidos na natureza pelos vegetais, além de serem utilizados na indústria. Esses compostos são passíveis de transformações fotoquímicas e reações por espécies radicalares e átomos² na atmosfera. O estudo de dissociação multifotônica infravermelha³ indica a formação de CH₃OH, CH₂CO, CH₃CO₂ e CH₃, enquanto estudos de decomposição térmica³ indicam, além dessas espécies, a formação de CO, CH₄ e CO₂. A energética dessas vias de reação e outras possíveis é estudada neste trabalho através de cálculos DFT e a cinética é analisada utilizando a teoria RRKM⁴.

Resultados e Discussão

As vias estudadas foram as seguintes:



As estruturas dos reagentes, produtos e estados de transição foram obtidas utilizando o programa gaussian 03⁵ com metodologia B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6311++G(3df,p). Os valores de barreira de energia e ?H_r são indicados na Tabela 1:

Tabela 1. Barreiras de energia e ?H_r calculadas a 0 K, experimentais e estimadas³ (kcal.mol⁻¹).

via	barreira exp.	barreira calc.	?H _r est.	?H _r calc.
1		95,2	-16	-19,5
2		103,4	28	27,3
3		74,0	32	27,7
4	68	70,2	38	31,8
5		90,3	80	84,3
6			83	76,9
7			73	88,7

As vias 4 a 7 possuem diferenças acima de 4 kcal.mol⁻¹ entre valores de ?H_r experimental e calculado. As constantes de velocidade microcanônica ka(E_w), segundo a teoria RRKM, são apresentadas na Figura 1 e indicam que as vias 4 e 5 são predominantes.

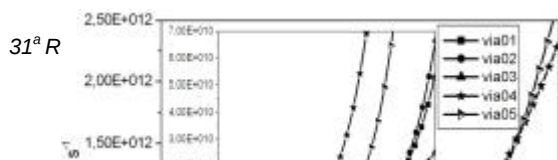


Figura 1. ka(E_w) em função da energia.

A partir da constante de velocidade unimolecular a pressão infinita, k₈, para a via 4 foram obtidos os parâmetros de Arrhenius, que são comparados com os valores experimentais³ na Tabela 2. O valor de A calculado é o mesmo estimado através de valor experimental, já o valor de Ea está 4 kcal.mol⁻¹ acima do valor experimental.

Tabela 2. Fator pré exponencial de Arrhenius (A) e Energia de ativação (Ea) para a via 4.

	log A	Ea / kcal.mol ⁻¹
calculado	13,9	71,7
experimental*	13,9	68

* referência 3

Conclusões

Dentre as vias 1 a 5, as cineticamente favorecidas são as 4 e 5. Nossos valores de energia de barreira e os valores de fator pré exponencial e de energia de ativação da via 4 estão próximos dos valores experimentais. Estudos estão sendo feitos para a determinação dos estados de transição para as vias 6 e 7 e posterior análise da cinética.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

¹Doussin, J. F.; Jilibois, R. D.; Calier, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 2595.

²Cuevas, C. A.; Notario, A.; Martinez, E.; Albadejo, J. *Atmosph. Environ.* **2005**, 39, 5091.

³Hintsa, E. J.; Wodtke, A. M.; Lee, Y. T.; *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5379.

⁴Holbrook, K. A.; Pilling, M. J.; Robertson, S. H. *Unimolecular Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1996.

⁵Frisch, M. J.; et. al. *Gaussian 03, Revision D.01*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.