

PREVISÃO DOS COEFICIENTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE ADIÇÃO DE RADICAIS OH A 1-PENTENO E 1-HEXENO

Tatiane Nicola Tejero¹; Luís Gustavo de Moraes² & Glauco F. Bauerfeldt³

1. Discente do Curso de Engenharia Química, DEQ/ IT/ UFRRJ; 2. Bolsista PIBIC, Discente do Curso de Engenharia Química, DEQ/ IT/ UFRRJ; 3. Professor do DEQUIM/ICE/UFRRJ.

Palavras-chave: 1-penteno + OH; 1-hexeno + OH; Teoria de Estado de Transição.

Introdução

Entre as reações mais interessantes na Química Atmosférica encontram-se as adições de radicais OH a compostos insaturados. Do ponto de vista da Química Atmosférica, radicais OH são os agentes oxidantes que mais contribuem para a remoção química de diversos poluentes orgânicos. Do ponto de vista da Química Teórica, estas reações não seguem um perfil de Arrhenius, o que representa por si só um desafio relacionado à descrição microscópica do fenômeno (LOPES *et al.*, 2014). Nosso grupo vem trabalhando na descrição cinética de reações de adição de OH a compostos insaturados C₂ – C₄ (BARBOSA *et al.*, 2015). Quanto maior a cadeia carbônica, maior o número de conformações indistinguíveis observadas e, portanto, maior a complexidade do sistema de partida. Considera-se que, para cada conformação, a adição de OH se dá através de um modelo químico que contempla a formação reversível de um intermediário pré-barreira, tipo pi, seguida das duas possibilidades de adição, uma a cada carbono que participa da ligação dupla, propriamente ditas. Ainda com a possibilidade de ataques dos radicais OH por cima e por baixo do plano que contém a ligação pi, contabiliza-se duas vezes quatro etapas elementares, multiplicadas ainda pelo número de conformeros indistinguíveis exibidos pelo alceno reagente. Essa descrição completa do mecanismo é dita multiconformacional. Ainda que seja a melhor descrição possível de um sistema químico, para um número de conformações muito alto, essa descrição pode ser inviável e aproximações devem ser propostas e avaliadas para que se atinja a melhor previsão das propriedades cinéticas da reação.

Neste trabalho, examinamos os casos multiconformacionais: as adições aos alcenos C₅ e C₆. O principal objetivo é prever dados cinéticos, a partir de uma descrição mínima do sistema baseada nas reações dos mínimos globais, e comparar os coeficientes de velocidade obtidos com dados experimentais.

Metodologia

Os cálculos foram conduzidos em nível DFT (Teoria de Funcional de Densidade), adotando o funcional BHandHLYP e a base aug-cc-pVDZ. As geometrias de todas as espécies envolvidas no mecanismo de oxidação, incluindo reagentes, produtos e possíveis espécies intermediárias, foram otimizadas e frequências vibracionais foram calculadas para confirmar a característica de mínimo de cada geometria obtida por otimização. Incluem-se nas otimizações de geometrias as buscas por pontos de sela e sua caracterização também por cálculos de frequências vibracionais. Cálculos IRC e *scan* foram conduzidos para a construção dos caminhos de menor energia. Todos os cálculos teóricos foram feitos com o programa Gaussian, versões G03W e G09. Finalmente, coeficientes de velocidade variacionais canônicos foram calculados com o programa kcvT, desenvolvido em nosso laboratório.

Resultados e Discussão

As moléculas 1-penteno e 1-hexeno apresentam, respectivamente, 5 e 27 conformações indistinguíveis. As geometrias para todas as conformações foram otimizadas e o caráter de mínimo local foi confirmado por cálculos de frequências vibracionais. Para os cálculos de mecanismo de reação, foram adotados os conformeros de menor energia.

No modelo de adição de OH ao conformero mais estável do 1-hexeno, um pré-complexo pi é localizado para o ataque por cima do plano que contém a dupla ligação, com energia relativa aos reagentes isolados de -3,25 kcal/mol (com a inclusão das energias de ponto zero

vibracional, -2,13 kcal/mol). Pontos de sela foram localizados para as adições aos carbonos terminal e central, apresentando valores de energia relativa (incluindo energias de ponto zero) de 0,38 kcal/mol e 0,18 kcal/mol, respectivamente. Para o ataque por baixo, foram localizados o pré-complexo e os pontos de sela para as adições aos carbonos terminal e central, apresentando valores de energia relativa (incluindo energias de ponto zero) de -1,95, 0,76 e 0,05 kcal/mol. As curvas de potencial são apresentadas na Figura 1. Resultados semelhantes são observados para a reação 1-penteno+OH.

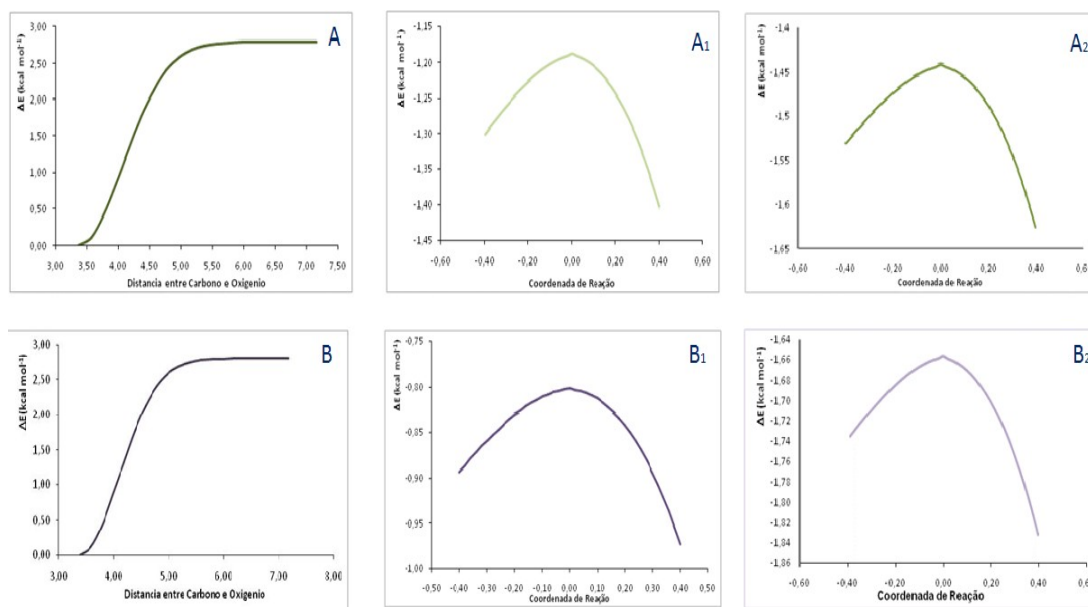


Figura 1: Representação gráfica dos cálculos de Scan e IRC. A- Scan feito a partir do ataque ao carbono terminal; A₁- IRC feita a partir do ataque por cima do carbono terminal; A₂- IRC feita a partir do ataque por baixo do carbono terminal; B- Scan feito a partir do ataque ao carbono central, B₁- IRC feita a partir do ataque por cima do carbono central; B₂- IRC feita a partir do ataque por baixo do carbono central.

Com esses dados, foi possível calcular coeficientes de velocidade para as reações 1-penteno + OH e 1-hexeno + OH, na faixa de temperatura de 200 a 500 K. Os valores de coeficientes de velocidade obtidos para 1-penteno+OH e 1-hexeno+OH, a 298K, foram $1,25 \times 10^{-12}$ e $9,04 \times 10^{-13}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Estes valores são muito sensíveis aos valores de energia relativa. Comparando com os dados experimentais na mesma temperatura (McGillen, 2007; Atkinson & Aschmann, 1984), $2,74 \times 10^{-11}$ e $3,69 \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente, observa-se que os valores calculados encontram-se cerca de 20 e 40 vezes menores que os dados experimentais. A comparação mostra que o modelo está razoavelmente bem descrito, mas que contribuições de outros conformeros ou correções para os valores de energias relativas ainda são necessárias para atingir um melhor acordo com os dados experimentais. Essas hipóteses estão ainda sendo testadas.

Conclusão

Os resultados sugerem que o modelo proposto representa uma boa descrição microscópica das reações tomadas para o estudo, resultando em parâmetros cinéticos com razoável acordo com o experimental.

Referências Bibliográficas

- ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M. *Int. J. Chem. Kin.*, **1984**, 16, 1175-1186.
 BARBOSA, T.S. *et al. PCCP*, **2015**, 17, 8714-22.
 LOPES, V.S. *et al. Theoretical Calculations of Rate Coefficients for the OH Addition Reactions to C₂ – C₄ Alkenes. Proceedings of the 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemist. Santiago, Chile, 2014.*
 MCGILLEN, M.R. *et al. PCCP*, **2007**, 9, 4349-4356.