

# ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO E DA VELOCIDADE DE REAÇÃO DE ADIÇÃO DE RADICAIS OH AO BENZENO

Luís Gustavo de Moraes<sup>1</sup>; Tatiane Nicola Tejero<sup>2</sup> & Glauco F. Bauerfeldt<sup>3</sup>

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

Palavras-chave: benzeno + OH; Intermediário pré-barreira; Teoria de Estado de Transição.

## Introdução

Compostos aromáticos são considerados poluentes primários na Química Atmosférica, sendo emitidos principalmente como combustível não queimado. Especificamente o grupo BTEX, que contempla benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos estão presentes na gasolina em quantidades de cerca de 10% em volume, cada componente. Na troposfera, a reação química mais importante para sua remoção química é a que decorre do ataque dos radicais OH. Por hipótese, a reação é dominada pelo canal de adição, cujo mecanismo de reação segue o mesmo perfil das adições de OH a compostos insaturados: 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 (BARBOSA *et al.*, 2015). Parâmetros cinéticos para a reação de benzeno com radicais OH estão disponíveis na literatura, sugerindo coeficientes de velocidade de adição na faixa de  $(1,17 - 1,22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (<http://kinetics.nist.gov/>). Não mostram, entretanto, acordo quanto aos parâmetros de Arrhenius e, eventualmente, perfis não Arrhenius para a dependência dos coeficientes de velocidade com a temperatura são relatados.

O principal objetivo deste trabalho é estudar o caminho de reação, avaliar o mecanismo e prever os coeficientes de velocidade, na faixa de 200 – 500 K, para a reação de adição benzeno + OH  $\square$  1-hidroxíciclopentadienil e realizar, com base nos resultados obtidos, uma análise crítica dos dados da literatura.

## Metodologia

Os cálculos foram conduzidos em nível DFT (Teoria de Funcional de Densidade), adotando os funcionais BHandHLYP e M06-2X 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 variaconais canônicos foram calculados com o programa kcvt, desenvolvido em nosso laboratório.

## Resultados e Discussão

Para a descrição teórica da reação, foram conduzidos cálculos de otimização de geometria de reagentes (benzeno e OH) e do ponto de sela. Estes pontos estacionários foram caracterizados por frequências vibracionais, calculados sempre no mesmo nível de teoria. Os pontos estacionários correspondentes aos reagentes puderam ser caracterizados como mínimos globais, apresentando frequências reais, enquanto a geometria do ponto de sela foi confirmada pela análise da frequência imaginária obtida. Em nível M06-2X/aug-cc-pVDZ, esta geometria mostra o fragmento OH alinhado em paralelo ao anel aromático, com o hidrogênio do radical apontando para o centro do anel e o átomo de oxigênio distando do átomo de carbono por 2.01 Å. O ângulo HOC se mostra próximo a 98°. Em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, estes valores são 1.96 Å e 100°. A frequência imaginária descreve um movimento harmônico que corresponde ao estiramento entre o carbono do anel aromático e o átomo de oxigênio do

radical OH, representando a quebra e a formação da ligação C-O esperada para a reação de adição. Os valores dos pontos de sela, relativos aos reagentes isolados e corrigidos pelas energias de ponto zero, são  $1.76 \text{ kcal mol}^{-1}$  em nível M06-2X/aug-cc-pVDZ e  $5.11 \text{ kcal mol}^{-1}$  em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. De acordo com a tendência esperada pelos dados da literatura, é possível afirmar que o resultado BHandHLYP foge bastante do valor esperado sendo superestimado. O resultado M06-2X por sua vez sugere que o estado de transição está localizado levemente acima dos reagentes isolados em acordo com os resultados teóricos previamente obtidos para adições de radicais OH a compostos insaturados. Nestes trabalhos frequentemente intermediários pré-barreira foram localizados. Por isso, a participação de um intermediário pré-barreira na reação de adição de OH a benzeno foi também testada nos dois níveis de teoria. Em nível BHandHLYP, a geometria do intermediário é do tipo pi, com o hidrogênio do radical OH apontando perpendicularmente para o centro do anel. Entretanto para essa geometria foi observada uma frequência imaginária. Diferente do esperado, em nível M06-2X, a geometria otimizada para o intermediário não é tipo pi e mostra o átomo de oxigênio do radical localizado próximo ao carbono do anel aromático distando  $3.00 \text{ \AA}$ , e o ângulo HOC de  $63.7^\circ$ , com o hidrogênio direcionado para dentro do anel aromático. Para essa geometria, foram encontradas frequências reais e energia de estabilização de  $-4.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Finalmente, coeficientes de velocidade variacionais foram calculados em níveis M06-2X para o modelo contemplando a participação do intermediário pré-barreira (kg) e para o modelo bimolecular direto (kdir) e em nível BHandHLYP, a partir da teoria de estado de transição convencional (ktst). Os valores dos coeficientes de velocidade a  $298 \text{ K}$  obtidos a partir dos três modelos se mostram subestimados em relação ao dado da literatura (BAULCH *et al.*, 1992), por fatores de  $44$ ,  $29$  e  $10^4$ , respectivamente. A Figura 1 apresenta os gráficos de Arrhenius obtidos.

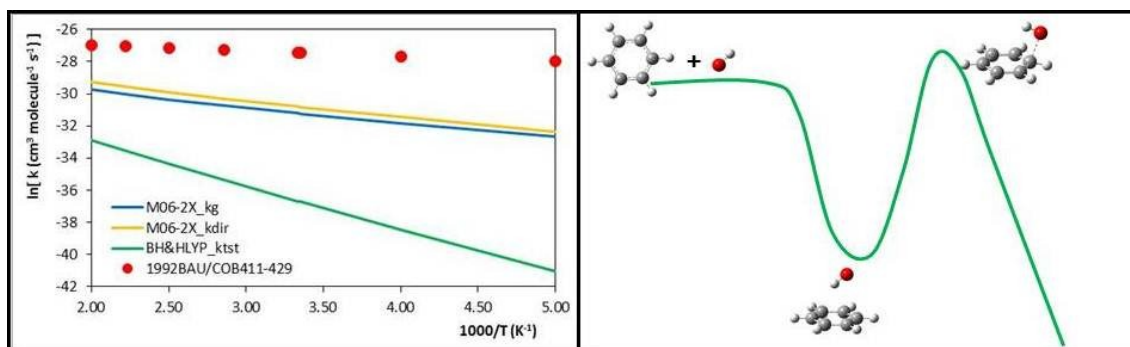


Figura 1: Esquerda: Gráficos de Arrhenius mostrando a dependência dos coeficientes de velocidade (calculados em diversos níveis de teoria e dados da literatura) com a temperatura. Direita: Caminho de menor energia da reação, mostrando as geometrias de reagentes, intermediário pré-barreira e ponto de sela.

Claramente, a cinética da reação é melhor descrita com o funcional M06-2X e a partir de um modelo bimolecular elementar. Os parâmetros de Arrhenius obtidos neste nível de teoria são:  $2.07 \text{ kcal mol}^{-1}$  (energia de ativação) e  $1,46 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (fator pré-exponencial).

## Conclusão

De acordo com os resultados obtidos até o momento, é possível afirmar que o funcional M06-2X fornece uma boa descrição da reação de adição. Nesta faixa de temperatura, a participação do intermediário pré-barreira não é importante para a cinética da reação global, se mostrando em situação de pré-equilíbrio.

## Referências Bibliográficas

- BARBOSA, T.S. *et al.* *PCCP*, **2015**, 17, 8714-22.  
 BAULCH *et al.* *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1992**, 21, 411-429.  
 NIST Chemical Kinetics Database. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8. Data Version 2013.03 < <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> >