

Determinação da velocidade da autoignição do Peroxilciclopentano e Peroxilciclopenteno.

Douglas C. G. Neves¹ (IC), João G. S. Monteiro*¹ (PQ), André G. H. Barbosa¹ (PQ)
¹Universidade Federal Fluminense; *joao_guilherme@id.uff.br

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Departamento de Físico-Química (GFQ), Niterói - Rio de Janeiro

Palavras Chave: Autoignição, Peróxidoalquil, Transferência de Hidrogênio, Teoria do estado de transição, Razão de Ramificação.

Introdução

Um dos intermediários mais importantes na autoignição de hidrocarbonetos são os radicais peróxidos orgânicos ROO• formados pelo ataque do O₂ ao radical alquil (R•). O ROO• pode se decompor em um alcano e HO₂ radicalar, ou isomerizar para •QOOH através de uma transferência intramolecular de Hidrogênio. Esta última espécie é capaz de se envolver reação de propagação ou ramificação. Em um estudo prévio, a velocidade de reação de peróxidos de n-heptano e isooctano foi calculada e comparada¹. O presente trabalho apresenta na química dos peróxidos cíclicos ROO• (R = C₅H₉, C₅H₇), no qual nossa proposta foi de investigar os efeitos das cadeias cíclicas e insaturações na cinética dos radicais ROO•, incluindo sua formação a partir de R• e O₂.

Resultados e Discussão

A estrutura dos reagentes, produtos, pontos de sela foram otimizadas e calculadas usando o método DFT M08-SO/6-31G (d, p) no programa GAMESS. As constantes de velocidades de reação foram determinadas por teoria do estado de transição convencional com correção do tunelamento potencial assimétrico Eckart. Podemos ver a razão de ramificação entre Transferência intramolecular de Hidrogênio e eliminações de •O₂H em função da Temperatura (K) na figura 1.

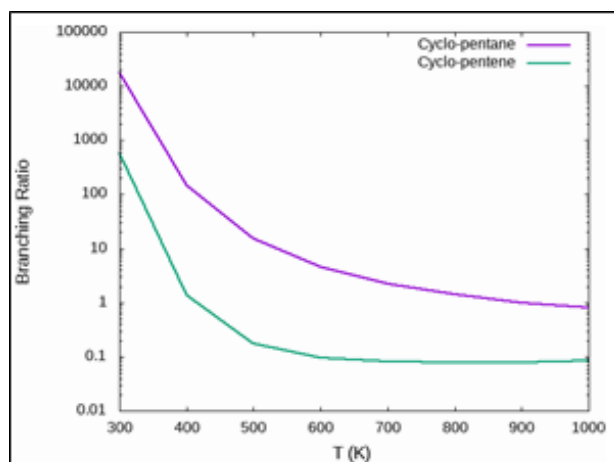


Figura 1: Razão da Eliminação de •O₂H e Transferência de H pela Temperatura.

Esta razão está correlacionada a propensão de autoignição. Na tabela 1 encontram-se os valores

da variação da energia de entalpia (ΔH^\ddagger) e da energia de entropia (ΔS^\ddagger) do estado de transição para as reações dos peróxido-ciclopentano (C₅H₇OO•) e peróxido-ciclopenteno (C₅H₉OO•). A terminologia usada para classificar a Transferência de Hidrogênio intramolecular é padrão e descrita em outro artigo¹. As reações marcadas com “*” são aquelas em que o grupo peróxil ataca o hidrogênio do carbono insaturado.

Reação	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol)
Ciclopent-1-eno		
1,3s	0,00	0,00
1,4s*	39,29	-2,43
1,5s	71,18	-4,63
Ciclopent-2-eno		
1,3s	42,17	-0,06
1,4s*	43,58	-3,27
1,5s*	52,20	-5,87
Ciclopent-3-eno		
1,3s	45,50	-0,12
1,4s	30,84	-3,79
1,5s*	72,96	-5,77
Ciclopentano		
1,3s	35,51	-4,52
1,4s	31,07	-2,53
1,5s	28,20	-6,88

Tabela 1: Valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger nas reações estudadas.

Conclusões

A maior barreira de reação observada (ΔH^\ddagger) foi de Transferência intramolecular de Hidrogênio na reação 1,5s* do peróxido-ciclopent-3-eno. A reação 1,3s no ciclopent-3-eno forma como produto ciclopent-3-enona e libera radical hidroxila (•OH). A curva de razão de ramificação indica que a autoignição é maior no ciclopentano do que no ciclopenteno.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFF, a CENPES/PETROBRAS e a SBQ

¹J.G.S. MONTEIRO, et al, J. Phys. Chem. A, 2018, 122, 610