

Obtenção de parâmetros cinéticos de reações de oxidação do felandreno em fase gasosa

Fernando Renato Vicente Ferreira^a, Leonardo Baptista^b

^a Instituto de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

^b Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rodovia Presidente Dutra Km 298, Resende, RJ, Brasil

Palavras chave: felandreno, ozonólise, terpenos, cinética

INTRODUÇÃO

O estudo cinético das reações de oxidação com compostos insaturados, é útil como base de dados para criação de modelos cinéticos, os quais são usados para descrever a qualidade de ar urbano e rural. Em um nível mais fundamental, os dados fornecem algumas pistas para o mecanismo da reação e contribuem para um melhor entendimento da química da atmosfera, incluindo a formação de oxidantes em fase gasosa e a produção de aerossóis. A cinética das reações de ozônio e radical OH com alcenos de estrutura simples tem sido intensivamente estudada e para estes compostos, os dados estão sempre sendo atualizados. Entretanto, não existem muitos estudos para os alcenos de alta massa molar, apesar da sua importância para a química atmosférica, como precursores de compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos, material particulado e nitrato de peroxiacetila, quando radicais nitratos estão presentes no meio.

METODOLOGIA

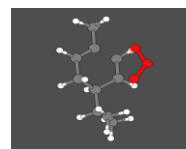
A etapa do trabalho consiste em iniciar a descrição do mecanismo de ozonólise do felandreno através do cálculo dos coeficientes de velocidade para decomposição dos POZs e dos intermediários Criegee, através do software Gabedit, e calculados pelo Gaussian 09, utilizando os funcionais BHandHLYP, B3LYP e PBE1PBE, e nas bases 6-311G e 6-31G.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geometrias otimizadas. O α -felandreno e o β -felandreno são isômeros e espera-se reagir de forma semelhante, na presença de ozônio. Uma investigação conformacional foi a rotação ao longo do ângulo diedro $\theta_{C3C4C7C8}$ das moléculas desses isômeros e mostraram que o ângulo diedro em ambas as moléculas pode girar livremente porque a altura da barreira conformacional das mudanças é inferior a $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

	Reagentes	TS-POZI	Barreira	POZI	Termodinâmica
E	-615,844	-615,846	-0,8285	-615,961	-73,3927
E + ZPE	-615,594	-615,593	0,593624	-615,704	-68,5875
H	-615,579	-615,579	-0,00753	-615,69	-69,8205
G	-615,653	-615,633	12,28288	-615,742	-56,0465

Tabela com os resultados obtidos do POZI, a partir da reação com o β -felandreno com seu estado de transição, em nível BHandHLYP/6-311G(d,p)



Geometria otimizada do estado de transição do POZ 1 da reação de ozonólise do felandreno, em nível BHandHLYP/6-311G(d,p)

CONCLUSÃO

Os passos iniciais de reação para a ozonólise do felandreno foram estudados, a termoquímica e cinética. Foram avaliados os parâmetros que regem o processo. A formação de POZs é altamente exotérmica, e em todo o PES transição estrutura parece ser solto e permite a formação de um precomplexo. A complexidade do PES requer um método mais preciso para descrever as barreiras de energia para a formação de POZs. Os funcionais PBE1PBE e B3LYP descrever corretamente o geometrias de cada estrutura que participa no mecanismo, mas não conseguem prever corretamente os parâmetros termoquímicos e cinéticos. O funcional BHandHLYP proporciona uma descrição adequada para o passo limitante da velocidade e do mecanismo, podendo ser útil para a estimativa da taxa de coeficientes sem um elevado custo computacional.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq e FAPERJ