

# **ANÁLISE QUALITATIVA COMPUTACIONAL DA ESTABILIDADE DOS RADICAIS *a*, *b* e *g* DE ARENOS**

**Pedro Aprigliano Fernandes**

Bolsista de Inic. Científica, Eng<sup>a</sup>. Química, UFRJ

**Ian Hovell**

Orientador, Eng<sup>o</sup>. Químico, Ph. D

## **RESUMO**

*Este trabalho é um estudo da estabilidade dos radicais neutros, provenientes de arenos, através de métodos computacionais (semi-empíricos e DFT). Calculou-se as energias das ligações C(**a**, **b** e **g**)-H, as diferenças das energias dos orbitais de fronteira, HOMO-LUMO e analisou-se a geometria de cada*

*radical. Todos os radicais utilizados foram derivados dos seguintes arenos: metil-benzeno, etil-benzeno, propil-benzeno e isopropil-benzeno. Os resultados apontam uma maior estabilidade dos radicais **a** em comparação com os **b** e **g**.*

## **1. INTRODUÇÃO**

As moléculas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são contaminantes ambientais encontrados em processos de combustão<sup>1</sup> e resíduos (frações pesadas do petróleo) da destilação a vácuo, no processo de refino do petróleo<sup>2</sup>. Essas moléculas ao entrarem em contato com alguma fonte de energia (por exemplo, energia solar) podem formar radicais através da dissociação homolítica de suas ligações.

As moléculas aromáticas monocíclicas com uma única cadeia alifática (arenos) e o benzeno são as mais simples da série e suas energias de ligação carbono-hidrogênio (C-H), geometria e polarizabilidade são características que podem definir o ponto mais provável da molécula onde o radical irá se formar em maior quantidade e estabilidade.

A polarizabilidade é uma medida da facilidade com que a nuvem eletrônica de um átomo pode ser distorcida, em função do efeito de dipolo de um campo elétrico externo, tendo desta forma uma maior dispersão de elétrons

(maior deslocalização). Esta medida pode ser obtida através da diferença de energia ( $\Delta E$ ) HOMO-LUMO (HOMO - orbital molecular ocupado de maior energia, LUMO - orbital molecular não ocupado de menor energia), quanto maior for a diferença de energia HOMO-LUMO menor será a polarizabilidade<sup>3</sup>.

As energias de dissociação homolítica das ligações C-H podem ser usadas para estimar a estabilidade relativa entre radicais<sup>4</sup>. Assim, quanto maior a energia da ligação C-H menor será a sua estabilidade. A geometria dos radicais também pode ser usada para avaliar a sua estabilidade, de acordo com a sua geometria planar e a sua maior ou menor proximidade com relação ao anel<sup>5</sup>.

## **2. OBJETIVO**

Utilizar métodos computacionais para analisar qualitativamente a estabilidade dos radicais  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  provenientes de cadeia alifática de arenos e do benzeno para fins de comparação. Para isto, usou-se uma série de basis-set diferentes, para verificar a confiabilidade dos resultados obtidos.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. PROGRAMAS E MÉTODOS DE CÁLCULO**

Os programas utilizados para os cálculos e análises foram GAUSSIAN 98W e GAUSS View 2.1. Os cálculos foram feitos com os métodos Semi-empírico-AM1(devido a sua simplicidade e rapidez) e o DFT (Density Functional Theory) conhecido pela sua eficiência na qualidade de seus resultados<sup>5</sup>. Ambos os métodos foram escolhidos tendo em vista a relação custo-benefício com relação ao tempo de computação. Os basis-set escolhidos para o DFT foram: 3-21G, 3-21G\*, 6-31G, 6-31G(d) e 6-31G(d, p)<sup>6</sup>.

### **3.2. HOMO-LUMO**

Os valores dos  $\Delta E$  HOMO-LUMO foram obtidos a partir da diferença de energia entre LUMO (maior energia) - HOMO (menor energia). O cálculo HOMO-LUMO foi feito para o isopropil-benzeno ( $\alpha$ -isopropil-benzeno e  $\beta$ -

isopropil-benzeno), benzeno (fenil), tolueno (benzil), etil-benzeno ( $\alpha$ -etil-benzeno e  $\beta$ -etil-benzeno) e o propil-benzeno ( $\alpha$ -propil-benzeno,  $\beta$ -propil-benzeno e  $\gamma$ -propil-benzeno).

### 3.3. ENERGIA DE LIGAÇÃO CARBONO-HIDROGÊNIO

As energias de dissociação da ligação, (BDE), do C-H foram obtidas a partir da variação da entalpia da reação de dissociação da molécula neutra (homólise da ligação C-H), ou seja, a reação de formação de um radical neutro retirando um hidrogênio da molécula correspondente (a figura 1 mostra a reação geral). As moléculas neutras utilizadas para formar os radicais correspondentes foram: benzeno (fenil), tolueno(benzil), etil-benzeno ( $\alpha$ -etil-benzeno e  $\beta$ -etil-benzeno) e o propil-benzeno ( $\alpha$ -propil-benzeno,  $\beta$ -propil-benzeno e  $\gamma$ -propil-benzeno). Alguns exemplos das reações feitas estão dispostas na figura 2, identificando qual o carbono  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

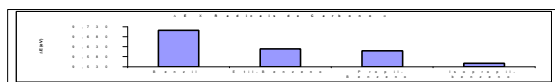


Figura 1 - Reação geral dissociação homolítica da ligação C-H

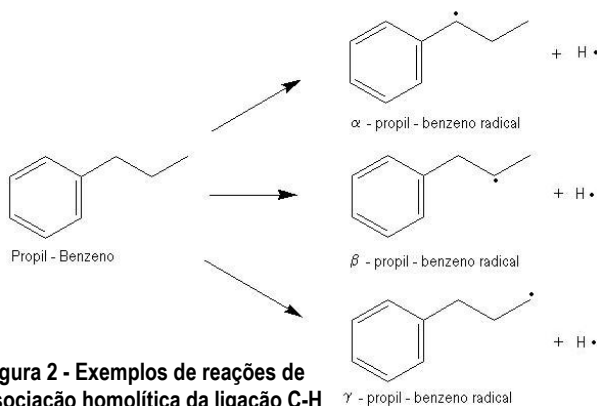


Figura 2 - Exemplos de reações de dissociação homolítica da ligação C-H

### 3.4. GEOMETRIA

A geometria de cada radical foi encontrada através de cálculos quântico-mecânicos ab initio usando o método DFT, e analisada de acordo com o posicionamento do carbono radical em relação ao plano do anel aromático. Para o radical se estabilizar é necessário que sua geometria favoreça a deslocalização do elétron desemparelhado. Para isso, é preciso que os substituintes do carbono radical distribuam esta carga de forma eficiente, a configuração mais favorável do carbono radical será a trigonal plana<sup>5</sup> (carbono hibridizado  $sp^2$ ).

Analisou-se também como o posicionamento dos carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  radical afetam o comprimento da ligação C-C entre o anel e a cadeia alifática. O comprimento desta ligação indicará se está havendo maior ou menor interação entre a cadeia alifática e o anel.

Todos os resultados foram analisados de forma relativa entre os diferentes radicais estudados no trabalho. Mesmo assim, em alguns casos, os dados calculados foram próximos dos valores experimentais<sup>7</sup>. Na análise dos BDE's usou-se valores experimentais para verificar se o comportamento dos valores calculados eram semelhantes.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- DIFERENÇA DE ENERGIA HOMO-LUMO

Os valores de  $\Delta E$  HOMO-LUMO dos radicais estudados em todos os basis-sets utilizados estão dispostos na Tabela 1. Foi observado que o comportamento, crescimento e decréscimo dos  $\Delta E$  variando-se o posicionamento do carbono radical, em cada basis-set foi semelhante, portanto escolheu-se para a análise o 3-21G devido ao seu menor custo com relação ao tempo de computação. O fenil radical não foi adicionado nos gráficos, pois ele não é um radical  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ .

As relações feitas foram entre: os radicais de carbono  $\alpha$  (gráfico 1); os radicais de carbono  $\beta$  (gráfico 2); e os radicais do mesmo areno (gráfico 3).

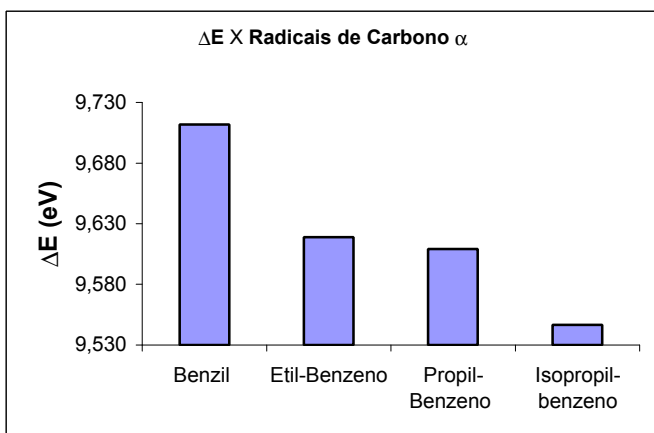
Na tabela 1 observa-se que o valor  $\Delta E$  HOMO-LUMO do fenil é maior que o de qualquer outro radical calculado, por isso ele possui uma menor polarizabilidade. Esta característica que é uma desvantagem com relação a estabilidade, em comparação com os radicais  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

**Tabela 1 – Os valores da diferença HOMO-LUMO em eV**

Radicais	AM1	3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)
Fenil	20.844	11.247	11.247	11.102	11.021	11.005
$\alpha$ -Benzil	19.284	9.712	9.712	9.584	9.523	9.500
$\alpha$ -Etil-Benzeno	19.102	9.619	9.619	9.497	9.432	9.412
$\beta$ -Etil-Benzeno	19.801	11.014	11.014	10.863	10.837	10.801
$\alpha$ -Propil-Benzeno	19.104	9.609	9.609	9.486	9.476	9.401
$\beta$ -Propil-Benzeno	19.456	10.745	10.745	10.607	10.607	10.539
$\gamma$ -Propil-Benzeno	19.732	10.931	10.931	10.788	10.788	10.753
$\alpha$ -Isopropil-benzeno		9.547	9.547	9.431		
$\beta$ -Isopropil-benzeno		11.001	11.001	10.842		

#### 4.1.1– RADICAIS DE CARBONO $\alpha$

De acordo com o gráfico 1, observamos que temos uma diminuição do  $\Delta E$  com o aumento do grau de substituição e de ramificação no carbono  $\alpha$ .



**Gráfico 1 – DE X Radicais de carbono  $\alpha$**

No gráfico 1 observa-se o efeito que o grau de substituição do carbono alfa tem sobre o  $\Delta E$ . O aumento do grau de substituição acarreta uma melhor distribuição da carga (efeito de deslocalização) aumentando a polarizabilidade e estabilidade do radical, devido a menor concentração de elétrons no carbono radical. Portanto o  $\Delta E$  decresce na seguinte ordem:  $\alpha$ -benzil,  $\alpha$ -etil-benzeno,  $\alpha$ -propil-benzeno e  $\alpha$ -isopropil-benzeno.

A diferença de  $\Delta E$  entre o  $\alpha$ -etil-benzeno e  $\alpha$ -propil-benzeno foi muito pequena, pois ambos possuem o mesmo número de substituintes. Mesmo assim, o  $\alpha$ -propil-benzeno possui um  $\Delta E$  ligeiramente menor que o  $\alpha$ -etil-benzeno. Talvez o maior tamanho de um dos substituintes do carbono radical ( $\alpha$ -propil-benzeno) esteja aumentando a deslocalização dos elétrons devido a sua maior área de superfície em comparação com o  $\alpha$ -etil-benzeno.

#### 4.1.2- RADICAIS DE CARBONO $\beta$

No gráfico 2 observa-se nos radicais  $\beta$  o mesmo efeito dos radicais  $\alpha$ , logo o  $\beta$ -propil-benzeno é o único radical cujo carbono  $\beta$  possui dois substituintes tendo menor  $\Delta E$ . O  $\beta$ -etil-benzeno possui um  $\Delta E$  ligeiramente maior que o  $\beta$ -isopropil-benzeno, este efeito é o mesmo que se observa entre o  $\alpha$ -etil-benzeno e  $\alpha$ -propil-benzeno.

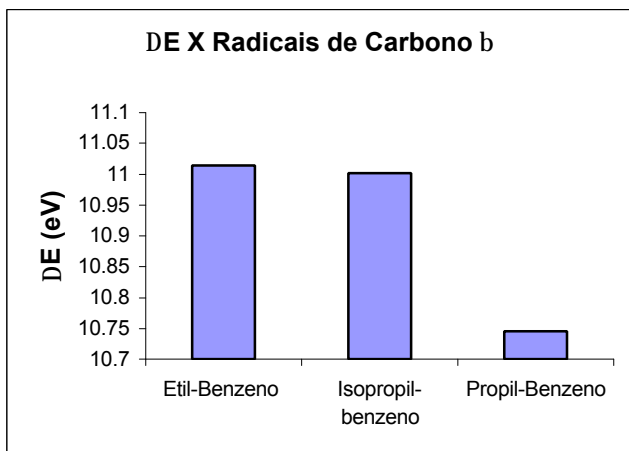


Gráfico 2 – DE x Radicais de carbono b

### 4.1.3- RADICAIS DO MESMO ARENO

Temos no gráfico 3 como se comporta o  $\Delta E$  ao mudarmos o posicionamento do carbono radical. Verificamos em todos os casos (radicais do propilbenzeno, etil-benzeno e isopropil-benzeno) que ao aproximarmos o carbono radical do anel temos uma diminuição do  $\Delta E$ . O carbono  $\alpha$  radical deslocaliza mais os elétrons em comparação ao carbono  $\beta$  e  $\gamma$ , devido ao menor  $\Delta E$ . A legenda do gráfico está disposta na tabela 2.

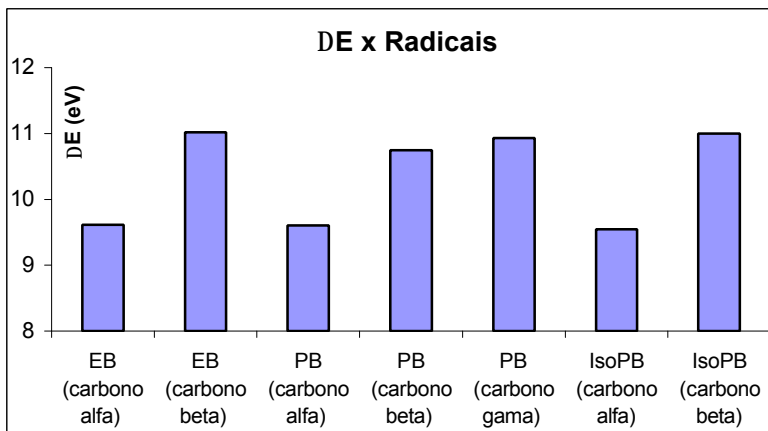


Gráfico 3 - DE x Radicais do mesmo areno

### 4.2- ENERGIA DE LIGAÇÃO C-H

No gráfico 4 e na tabela 2 observa-se o comportamento dos BDE's C-H calculados e experimentais encontrados de cada carbono ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). Verificamos, nos valores experimentais e calculados, que as ligações C-H de carbonos mais próximos do anel são mais fracas (menor energia) em relação a carbonos mais distantes, dessa forma as ligações de menor energia se rompem mais facilmente formando o radical. Dessa forma observamos o mesmo comportamento entre os valores experimentais e calculados. Para produzir um radical de carbono  $\alpha$ , menos energia será necessária do que para produzir um radical de carbono  $\beta$  do mesmo areno. Para produzir um radical de carbono  $\beta$  menos energia será necessária do que para produzir um radical de carbono  $\gamma$  do mesmo areno. Isso deve significar que o radical de carbono  $\alpha$  absorveu menos energia e, portanto possui uma energia potencial menor que o radical de carbono  $\beta$  que possui uma energia

potencial menor que o radical de carbono  $\gamma$ . Como a estabilidade relativa de uma espécie química é inversamente relacionada a sua energia potencial<sup>3</sup>, o radical de carbono  $\alpha$  deve ser o mais estável dos três ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). Através desta análise temos que a ordem crescente mais provável de estabilidade é carbono  $\gamma$ , carbono  $\beta$  e carbono  $\alpha$ . A legenda do gráfico 4 está disposta na tabela 2.

De acordo com a tabela 2 (valores de BDE C-H) observamos que a energia de ligação C-H do benzeno é maior que qualquer outra energia C-H, portanto verificamos que o carbono da cadeia alifática tem maior chance de perder o hidrogênio que o carbono aromático, portanto é improvável a formação de um radical no carbono do anel. No gráfico 4 a *seqüência1* - valores calculados, *seqüência2* - valores experimentais.

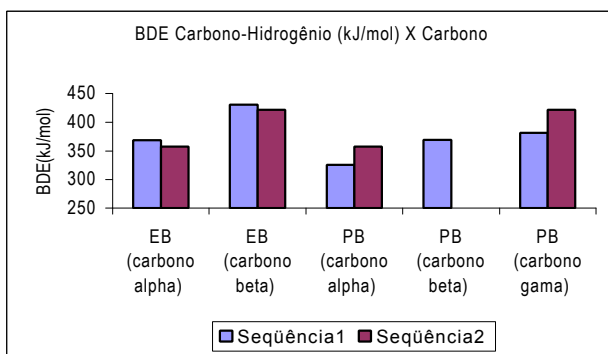


Gráfico 4 - BDE C-H x Carbono a, b e g

Tabela 2 – Valores de Energia de Ligação C-H nas moléculas utilizadas

Moléculas	Legenda	3-21G (kJ/mol)	Experimental (kJ/mol)
Benzeno		470.2	468.6 <sup>a</sup>
Tolueno (carbono alfa)		375.4	370.3 <sup>b</sup>
Etil-Benzeno (carbono alfa)	EB alfa	368.4	357.3 <sup>c</sup>
Etil-Benzeno (carbono beta)	EB beta	430.3	421.7 <sup>d</sup>
Propil-Benzeno (carbono alfa)	PB alfa	326.0	357.3 <sup>c</sup>
Propil-Benzeno (carbono beta)	PB beta	369.0	-
Propil-Benzeno (carbono gama)	PB gama	381.5	421.7 <sup>c</sup>



<sup>a</sup>[7] <sup>b</sup>[8] <sup>c</sup> [9] <sup>d</sup>[10]

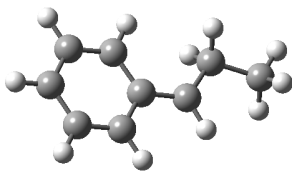
### 4.3- GEOMETRIA

A tabela 3 mostra como o comprimento da ligação C-C entre o anel e o carbono  $\alpha$  varia de acordo com a mudança do carbono radical. Observamos que os comprimentos das ligações C-C nos radicais de carbono  $\alpha$  são mais curtos, pois o carbono  $\alpha$  interage com o anel através do efeito de ressonância (mostrado na figura 6) contraindo a ligação C-C.

**Tabela 3 – Comprimento da ligação Anel - Carbono  $\alpha$  em relação a molécula neutra**

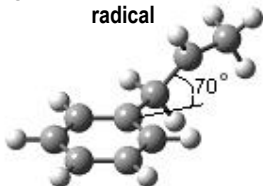
Radicais	Anel – Carbono $\alpha$ (angström)
$\alpha$ -Propil-benzeno	1.410
$\beta$ -Propil-benzeno	1.520
$\gamma$ -Propil-benzeno	1.510
$\alpha$ -Etil-benzeno	1.416
$\beta$ -Etil-benzeno	1.527
$\alpha$ -Isopropil-benzeno	1.420
$\beta$ -Isopropil-benzeno	1.530
$\alpha$ -Benzil	1.407

Analisando o posicionamento do radical em relação ao anel, averiguamos que toda a cadeia alifática nos radicais de carbono  $\alpha$  estão no mesmo plano do anel, facilitando a deslocalização dos elétrons no carbono radical.



**Figura 3 -  $\alpha$ -propil-benzeno radical**

Todos os radicais de carbono  $\alpha$  calculados tinham sua cadeia alifática no mesmo plano do anel aromático (figura 3). Comprovando a grande interação entre o carbono  $\alpha$  e o anel.



**Figura 4 -  $\beta$ -propil-benzeno radical**

Todos os radicais de carbono  $\beta$  calculados tinham o final de sua cadeia

alifática fazendo um ângulo com o anel em torno de 70 graus, ou seja, observa-se uma mudança bastante pronunciada na geometria do radical de carbono  $\beta$  em relação a geometria do radical de carbono  $\alpha$  (figura 4).

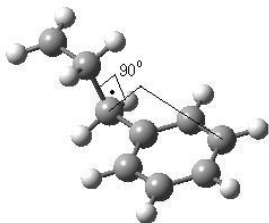


Figura 5 - g-propil-benzeno radical

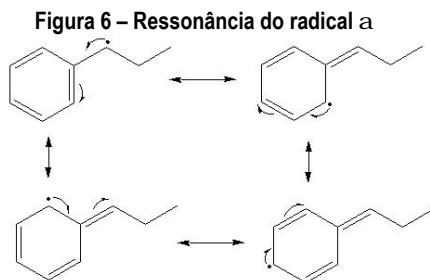
O único radical de carbono  $\gamma$  analisado tinha o final da cadeia alifática (carbonos  $\beta$  e  $\gamma$ ) fazendo um ângulo em torno de 90 graus com o anel aromático (figura 5). Verificamos que neste caso o anel interage muito pouco ou nem interage com o carbono  $\gamma$ , devido a distância do carbono  $\gamma$  ao anel.

## 5- CONCLUSÃO

Os radicais de carbono  $\alpha$  são os mais estáveis em comparação aos radicais de carbono  $\beta$  e  $\gamma$ . Portanto, em reações que envolvem formação de radicais a partir da molécula neutra de um benzeno monossustituído comprovamos que o radical de carbono  $\alpha$  é formado em maior quantidade do que os radicais de carbono  $\beta$  e  $\gamma$ . Um resumo sucinto das características dos radicais  $\alpha$  encontradas com as análises feitas está logo abaixo.

Características obtidas dos radicais  $\alpha$ :

1. A geometria dos radicais  $\alpha$  foi a de maior estabilidade, devido ao carbono  $\alpha$  ficar no mesmo plano que o anel aromático e a ligação carbono  $\alpha$  - anel é a menor. Estas duas características comprovam uma maior interação do anel com o radical de carbono  $\alpha$  aumentando a deslocalização (efeito de ressonância) e conseqüentemente a estabilidade. O efeito de ressonância está ilustrado na figura 6.



2. Menor  $\Delta E$ , que caracteriza uma maior proximidade energética entre o último orbital molecular ocupado e o primeiro orbital não ocupado. Isto possibilita uma maior facilidade de movimento dos elétrons entre seus orbitais, maior deslocalização.
3. Na reação de formação do radical através da quebra homolítica de uma ligação C-H, a menor energia de ligação foi a do radical de carbono  $\alpha$ .

## 6- BIBLIOGRAFIA

1. Reed, D.R., Kass S.R. (2000), *Experimental determination of a and b C-H bond dissociation energies in naphthalene*. Journal of Mass Spectrometry, Volume 35. Pg. 534-539.
2. Morelli, Jucy. N., (1983), 4ª ed. *Conheça o Petróleo e outras fontes de energia*, Ao Livro Técnico S.A. Indústria e Comércio - RJ.
3. Lowe, John. P., (1993), *Quantum Chemistry*, 2ª ed. Academic Press, Inc. USA.
4. Solomons, G., Fryhle, C. (2001), *Química Orgânica*. 7ª ed. Livros Técnicos e Científicos Volumes 1 e 2.
5. Sykes, Peter, (1965). *A Guidebook to mechanism in organic chemistry*. 2ª ed. LONGMANS.
6. Hehre, Warren, J., (1995), *Practical Strategies for Electronic Structure Calculations*, Wavefunction, Inc. USA.
7. Davico, G.E., Bierbaum, V.M., DePuy, C.H., Ellison, G.B., Squires, R.R (1995). *The C-H Bond Energy of Benzene*. J. Am. Chem. Soc. Volume 117. Pg. 2590-2599.
8. Berkowitz J, Ellison, GB, Gutman D, (1994), Journal of Physical Chemistry, 98, 2744.
9. McMillen Donald F, and Golden David M, (1982), *Hydrocarbon Bond Dissociation Energies*, Annual Reviews in Physical Chemistry 33 493-532.
10. C.R.C. Handbook of Physics and Chemistry, 78ª Edition, 1997-1998