

Sobre uma interpretação alternativa ao tunelamento em reações de rearranjo de hidroximetileno a formaldeído.

Sara F. de A. Morais^{1*}(PG), Davi A. C. Ferreira^{1*} (PQ), Kleber C. Mundim¹ (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília-DF

*sfam777@hotmail.com / dacf@unb.br

Palavras Chave: CBS-4M, Tunelamento, Rearranjo de Carbenos, Efeitos Cooperativos, Transferência Protônica

Introdução

Devido a sua natureza eletrônica, carbenos clássicos como o hidroximetileno (HM) apresentam alta reatividade e tempo de meia-vida curtíssimo o que, por muitos anos, impossibilitou seu isolamento e identificação por métodos diretos. Com o desenvolvimento da ciência em temperaturas ultrabaixas, se tornou possível isolar o hidroximetileno em matriz de argônio, a 11K, por Schreiner e colaboradores¹. Eles observaram que após a geração do hidroximetileno havia a formação de formaldeído via um rearranjo incompreendido e que, por isso, atribuíram ao fenômeno de tunelamento quântico, uma vez que segundo a justificativa de Schreiner o rearranjo é unimolecular e a energia disponível no ambiente ($k_B T$) era inferior a energia de ativação (E_a) necessária para ocorrer o rearranjo de forma clássica. Aqui apresentamos um mecanismo alternativo ao efeito de tunelamento para o rearranjo, através de efeitos cooperativos e mudanças de molecularidade que proporcionam uma drástica redução da E_a .

Resultados e Discussão

Cálculos CBS-4M (realizados com o pacote Gaussian09) mostraram que por uma via *unimolecular*, o rearranjo do HM (simpleto e neutro) ocorreria através de uma barreira energética da ordem de $+51.36 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figura 1). Geometricamente, o referido rearranjo é proibitivo dentro das condições reacionais pré-estabelecidas. No entanto, a geração de dímeros é bastante conhecida para diversos sistemas polares submetidos a baixas temperaturas; assim, lançamos a proposta mecanística de rearranjo *bimolecular* que se processa por uma barreira de $+6.51 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figura 1). Cálculos NBO apontaram que não há contribuições mensuráveis de deslocalização que possibilitem o rearranjo unimolecular, mas por outro lado a energia de deslocalização $n_C \rightarrow \sigma^*_{O-H}$ é de $47.80 \text{ kcal.mol}^{-1}$, apontando a existência de ligações de hidrogênio entre as moléculas do dímero. Outra evidência da validade da nossa proposta se deu através de análises QTAIM, que indicaram a existência de

caminhos de ligação que proporcionam a evolução de transferência protônica dupla (uma consequência imediata da nossa proposta de estrutura cíclica), como observado na figura 2; porém o mesmo não foi observado para a proposta monomérica.

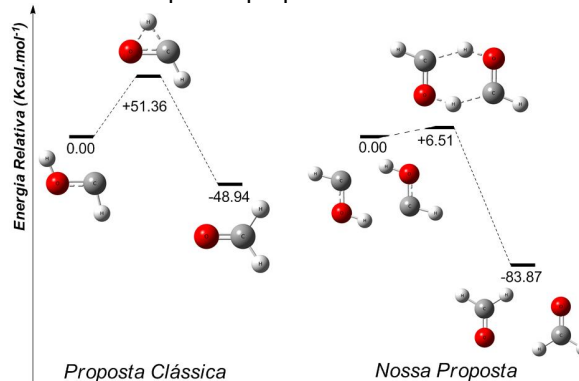


Figura 1. Superfície de energia potencial relativa para a proposta clássica (esquerda) e a nossa proposta (direita).

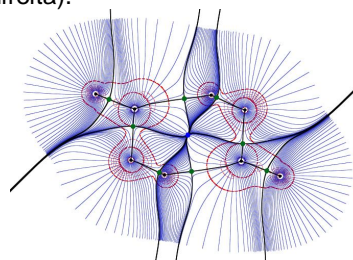


Figura 2. Propriedades QTAIM para o dímero do hidroximetilcarbeno.

Conclusões

Nossos cálculos apontam que a formação de dímeros pode proporcionar, por efeitos cooperativos, a redução da energia de ativação em reações químicas. Neste contexto, a ideia de tunelamento para justificar a ocorrência de rearranjo não é pertinente uma vez que há um mecanismo de reação alternativo e de menor energia de ativação que conduz ao produto a priori injustificável dentro das condições experimentais impostas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq.

¹ Schreiner, P. R. et al., *Nature*, 2008, 453, 906-909.