

## Estudo teórico da termoquímica da reação entre SF<sub>6</sub> e CF<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Nelson H. Morgon (PQ) - [morgon@iqm.unicamp.br](mailto:morgon@iqm.unicamp.br)

Instituto de Química – UNICAMP. Cx. Postal: 6154. CEP: 13.084-862. Campinas, SP.

Palavras Chave: **Reação em fase gasosa, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, ECP, MCG-DIO, QCISD(T).**

### Introdução

Reações em fase gasosa entre moléculas e íons, e moléculas e elétrons são importantes em muitos ambientes científicos e tecnológicos. Em escala cósmica, a química que produz moléculas em nuvens interestelares é dominada por reações íon-molécula. A atmosfera superior de nosso planeta é um plasma e contém muitos elétrons e íons positivos. Certos compostos químicos (antropogênicos) incluindo SF<sub>6</sub> e perfluorcarbonos podem não ser destruídos na troposfera ou estratosfera, mas podem ser removidos através de reações com íons ou elétrons na ionosfera. O entendimento de tais processos reacionais é muito importante, não só para a manutenção da vida, mas também em muitos processos tecnológicos avançados<sup>1</sup>. Além de estudos experimentais, estudos teóricos têm sido úteis para esta compreensão, graças à precisão e rapidez dos cálculos utilizados.

### Resultados e Discussão

A detecção recente de SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> na atmosfera da Terra<sup>2</sup>, tem conduzido a vários estudos experimentais e teóricos com a finalidade de se estabelecer as propriedades desta molécula, como ela é formada e qual seu impacto na atmosfera, pois ele é um poderoso gás estufa. SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> é quimicamente muito inerte, e não pode ser destruído na troposfera. Cálculos teóricos usando bases adaptadas (MCG-DIO) com pseudo potencial (ECP) em cálculos de alto nível - QCISD(T)<sup>3</sup>, foram feitos para sistemas moleculares relacionados a SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>. Valores disponíveis para energia de dissociação da ligação S-C espalham-se numa larga faixa, de estimativa de cerca de 200 a 300 kJ.mol<sup>-1</sup> obtidos usando DFT e os

protocolos G2 e G3, a 390 ± 45 kJ.mol<sup>-1</sup> derivados de dados experimentais<sup>1</sup> da fotoionização de SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>. No nosso cálculo QCISD(T)/(ECP+MCG-DIO), a energia de dissociação [D<sup>o</sup><sub>0K</sub>(SF<sub>5</sub>-CF<sub>3</sub>)] foi de 274.7 kJ.mol<sup>-1</sup>. Estudos da reação de SF<sub>6</sub> com CF<sub>3</sub><sup>-</sup> foram feitos também. Com base na literatura, observa-se que a reação entre o ânion reagente CF<sub>3</sub><sup>-</sup> que abstrai o F<sup>+</sup> do SF<sub>6</sub> formando SF<sub>5</sub><sup>-</sup>, é altamente exotérmica (-343 kJ.mol<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>, porém muito lenta. Nos cálculos QCISD(T)/(ECP+GCM) obteve-se um valor de -377.7 kJ.mol<sup>-1</sup>. O perfil energético desta reação é dado na Fig. 1.

**Figura 1.** Perfil energético para a reação de SF<sub>6</sub> com CF<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### Conclusões

Nota-se que para a reação íon-molécula SF<sub>6</sub> + CF<sub>3</sub><sup>-</sup>, a inclusão de correlação eletrônica leva a um abaixamento pronunciado da energia do estado de transição em relação aos reagentes separados. Esta energia está um pouco acima dos reagentes, o que é consistente com as observações experimentais, que mostram serem estas reações tão lentas que não podem ser observadas. É possível que exista alguma restrição dinâmica para a sua ocorrência. Estudos nesta direção estão em andamento.

### Agradecimentos

O autor gostaria de agradecer ao IQ/Unicamp, Fapesp e CNPq.

<sup>1</sup>C. Atterbury, A. D. J. Critchley, R. A. Kennedy, C. A. Mayhew, R. P. Tuckett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2206.

<sup>2</sup>W. T. Sturges, et al., *Science*, **2000**, *289*, 611.

<sup>3</sup>N. H. Morgon, R. A. Kennedy, J. Braz. Chem. Soc. **2008**, (*Forthcoming Papers*).

