

## Análise da Energia de Interferência em Reações de Adição de Cl<sub>2</sub> ao Eteno

\*Francisco Senna Vieira (PG)<sup>†</sup>, Thiago Messias Cardozo (PQ), Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ).  
E-mail: franciscosennavieira@hotmail.com

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Cidade Universitária, CT Bloco A, sala 412, Ilha do Fundão. 21949-900 - Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

Palavras Chave: Interferência, GPF, Adição ao eteno.

### Introdução

Uma possível estratégia para estudar a natureza da ligação química é a investigação do fenômeno em termos do perfil das parcelas de energia da superfície de energia potencial (SEP) do sistema. A separação da energia baseada no fenômeno quanto-mecânico da interferência entre estados monoelétrônicos permite compreender as origens da ligação química<sup>1,2</sup>. Recentemente foi desenvolvido o método Generalized Product Function Energy Partitioning (GPF-EP), o qual possibilitou o cálculo quantitativo das parcelas quase-clássicas e de interferência da energia para diversos sistemas quânticos<sup>3</sup>.

O método GPF-EP tem sido empregado majoritariamente para cálculos de moléculas na geometria de equilíbrio, de modo que as únicas reações químicas estudadas até então foram simples dissociações. O objetivo deste trabalho é aplicar o método a reações mais complexas, tais como a adição de Cl<sub>2</sub> ao eteno. Duas vias foram estudadas: uma radicalar e outra eletrofílica.

Os caminhos de reação foram obtidos a partir do estado de transição pelo método Intrinsic Reaction Coordinate (IRC), em nível Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) com a base 6-31++G\*\*. Em cada ponto do IRC foi realizada a partição pelo método GPF-EP. Todos os elétrons diretamente participantes da reação foram incluídos no espaço ativo do CASSCF e em um grupo Spin Coupled (SC) das GPFs. Os cálculos foram conduzidos com os programas GAMESS e VB2000.

### Resultados e Discussão

Os resultados mostram que, em ambas as vias estudadas, os valores da energia de interferência para cada par de orbitais acompanham os processos de quebra e formação de ligações químicas. Na figura 2, verifica-se que os pares correspondentes à ligações químicas apresentam contribuições negativas. Uma vez rompidas as ligações, a energia de interferência entre os mesmos pares tende a zero. Os pontos onde há variações bruscas correspondem aos pontos de troca de acoplamentos de spin.

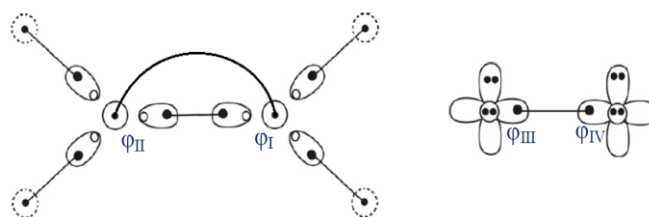


Figura 1. Diagramas GVB para adição radicalar de Cl<sub>2</sub> ao eteno. Os orbitais do grupo SC estão numerados.

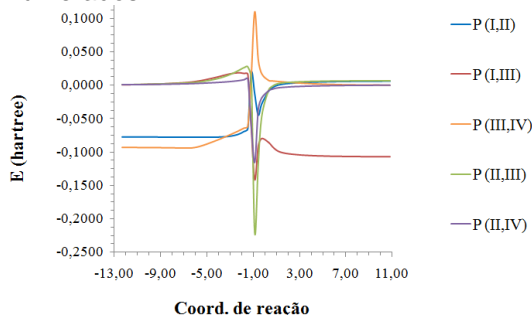


Figura 2. Perfis de energia de interferência para cada par de orbitais do grupo SC na adição radicalar de Cl<sub>2</sub> ao eteno.

Resultados análogos foram observados nos cálculos da adição eletrofílica.

### Conclusões

O método GPF-EP é uma ferramenta importante na investigação de reações químicas, pois permite identificar exatamente quais ligações são formadas ou rompidas ao longo do processo.

### Agradecimentos

FAPERJ, CNPq

<sup>1</sup> Nascimento, M. A. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 245.

<sup>2</sup> Cardozo, T. M. Tese de Doutorado – A Ligação Química como um Fenômeno de Interferência, DFQ-IQ UFRJ, **2009**.

<sup>3</sup> Cardozo, T. M. e Nascimento, M. A. C. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104102.

<sup>†</sup> endereço atual: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química Cidade Universitária 13084-971 - Campinas, SP - Brasil - Caixa-Postal: 6154.