

Estudo teórico da reação de transferência de hidreto entre o cátion 1-adamantila e isopentano.

Patrícia D. de Oliveira (IC)¹, Nilton Rosenbach Jr.(PQ)^{1,2}, Diego P. Kling (IC)¹ e Claudio J. A. Mota(PQ)^{1,3} (cmota@iq.ufri.br)

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química - Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO).

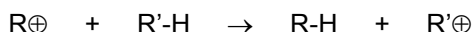
2 - Univesidade Estadual da Zona Oeste - Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, 23070-200, Campo Grande, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Modelagem Molecular e Computacional (LMMC).

3 - INCT Energia e Ambiente, UFRJ, 21949-909, RJ, Brasil

Palavras Chave: Transferência de hidreto, Íons carbônio, DFT.

Introdução

A transferência de hidreto intermolecular é uma etapa fundamental em reações que envolvem a transformação de hidrocarbonetos catalisada por ácidos. Em geral, essa reação ocorre pela transferência de um hidreto proveniente de um alcano para um íon carbênio.¹



Em fase gasosa, a transferência de hidreto é mais lenta que a transferência de próton e, possivelmente, envolve a formação de um íon carbênio.² Em zeólitas, a distribuição de produtos é uma medida da capacidade desses materiais em catalisar a reação de transferência de hidreto. Porém, a validade dos resultados depende da reação modelo escolhida.³

Neste trabalho foi estudada a reação de transferência de hidreto entre isopentano e o cátion 1-adamantila, utilizando-se metodologias teóricas. As estruturas de todas as espécies envolvidas na reação foram determinadas com o método DFT PBE1PBE e funções de base 6-31G(*d,p*).

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra as estruturas das espécies $C_{15}H_{27}^+$ envolvidas na reação de transferência de hidreto entre o cátion 1-adamantila e isopentano. Os intermediários *a* e *c* correspondem aos complexos de van der Waals entre o cátion e o alcano, formados antes e depois da transferência de hidreto. A estrutura *b* corresponde ao íon carbênio (espécie caracterizada pela presença de uma ligação de três centros e dois elétrons) que constitui um mínimo na superfície de energia potencial. A estrutura do íon carbênio não é simétrica em relação à ligação de 3c-2e, em razão do maior caráter iônico do cátion 1-adamantila, mais estável que o cátion isopentila.

Os dados referentes à termodinâmica da reação de transferência de hidreto são mostrados na tabela 1. De acordo com os resultados, o complexo *c* é 8,2 kcal.mol⁻¹ menos estável que o complexo *a*, em

razão da maior estabilidade do cátion 1-adamantila. Por outro lado, o íon carbênio *b* é mais estável que ambos os complexos de van der Waals. Os resultados mostram ainda que a reação se torna desfavorável a temperatura ambiente, em razão da predominância do termo entrópico.

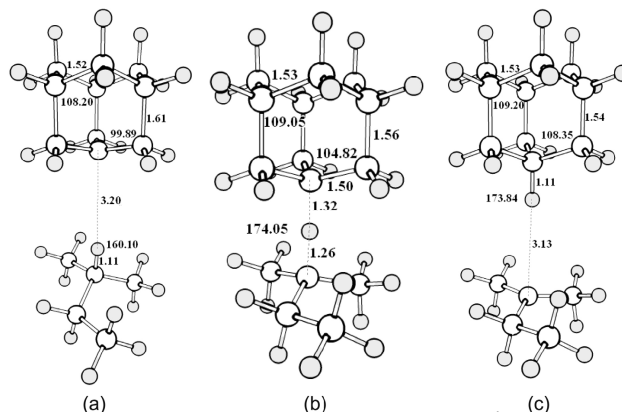


Figura 1. Estruturas das espécies $C_{15}H_{27}^+$.

Tabela 1. Termodinâmica da reação de transferência de hidreto.

Espécie	ΔH° (kcal mol ⁻¹)	ΔS° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kcal mol ⁻¹)
a	-2.9	-46.4	+10.9
b	-7.0	-41.4	+5.3
c	+5.3	-44.4	+18.5

Conclusões

Cálculos DFT em nível PBE1PBE/6-31G(*d,p*) mostram que a reação entre o cátion 1-adamantila e isopentano é endotérmica e envolve a formação de um íon carbênio como intermediário.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PRH/ANP e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Weitkamp, J.; Traa, Y.; *Catal. Today*, **1999**, 49, 193.

² Meot-Ner, M.; Field, F. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2014.

³ Platon, A.; Thomson, W. J.; *Catal. Lett.*, **2005**, 101, 15.