ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE DE CICLOALCANOS VIA TEORIA G3

LINS, M. C. (IFRN/NC); SOUSA, S. C. O. (IFRN/NC); LEAL, R. C. (IFRN/NC)

Palavras Chave: Estabilidade, Cicloalcanos, Teoria G3.

INTRODUÇÃO

Os cicloalcanos são hidrocarbonetos cíclicos saturados com diversas aplicações industriais, principalmente na área petrolífera. Sabe-se que a geometria do sistema pode interferir na estabilidade do anel a partir da tensão provocada pela modificação dos ângulos entre as ligações. Para o químico alemão Adolf von Baeyer, estruturas como as do ciclopropano e ciclobutano sofrem o que é conhecido como tensão angular que potencializa o rompimento da ligação. De acordo com ele o ciclopentano deve ser o cicloalcano mais estável devido à proximidade com o ângulo de $109,5^\circ$. Assim, anéis de cinco e seis membros tornam-se mais estáveis devido a maior proximidade com a angulação de $109,5^\circ$.¹

O objetivo deste trabalho é estudar a estabilidade de uma série de cicloalcanos utilizando a teoria G3, que possui elevado grau de precisão (± 2 kcal/mol) na estimativa de propriedades termoquímicas variadas.

METODOLOGIA

Todos os cálculos foram executados através do *software Gaussian 09W*. Utilizou-se a teoria G3² para obtenção da energia total (Eq. 1) de uma série de cicloalcanos, contendo 3 a 8 átomos de C.

$$E_{G3} = E[\text{MP4/6-31G(d)}] + \Delta E_{(+)} + \Delta E_{(2df,p)} + \Delta E_{(QCI)} + \Delta E_{(G3large)} + \Delta E_{SO} + \Delta E_{HLC} + E_{ZPE} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde a energia de referência $E[\text{MP4/6-31G(d)}]$ é melhorada pelas seguintes correções: uma correção de funções difusas, $\Delta E_{(+)}$; uma correção de funções de polarização mais elevadas em átomos diferentes de hidrogênio e funções p em hidrogênios, $\Delta E_{(2df,p)}$; uma correção para efeitos de correlação usando o método de interação de configuração quadrática, $\Delta E_{(QCI)}$; uma correção para efeitos de conjunto de base, $\Delta E_{(G3large)}$; uma correção de spin-órbita somente para espécies

atômicas, ΔE_{SO} ; uma correção empírica de alto nível, ΔE_{HLC} ; uma correção térmica obtida pelo escalonamento das frequências a partir da energia do ponto zero, E_{ZPE} .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra a estabilização da série de cicloalcanos analisados à medida que o número de grupos $-\text{CH}_2$ aumenta. Os cicloalcanos de 3 e 4C são menos estáveis, devido uma forte tensão angular o que causa uma certa instabilidade no anel, como já era esperado. Os cicloalcanos de ordem superior a 5C continuam a sofrer uma forte estabilização, apesar do valor médio de ângulo de ligação permanecer praticamente constante.

Tabela 1 – Energia relativa (ΔE) em kcal.mol⁻¹ e ângulo médio ($^\circ$) obtidos via teoria G3

Cicloalcanos	u.a.	teoria G3	
		ΔE [kcal.mol ⁻¹]	Ângulo <C-C-C
Ciclopropano	-117,76419	49.305,18	60°
Ciclobutano	-157,03723	24.660,98	87,9°
Ciclopentano	-196,33700	0	104,3°
Ciclo-hexano	-235,61693	-24.648,53	111,1°
Ciclo-heptano	-274,87645	-49.284,25	115,3°
Ciclooctano	-314,16532	-73.938,39	116,2°

CONCLUSÃO

Ao contrário do que pensava A. Baeyer, cicloalcanos de ordem superior a 5C continuam a estabilizar-se. A análise de decomposição de energia pode revelar outros fatores contribuintes, além da tensão anelar. Cálculos envolvendo cicloalcanos de ordem superior encontram-se em andamento.

REFERÊNCIAS

- CAREY, F. A. Química Orgânica. – Ciudad del Mexico: McGraw-Hill Interamericana, 2006.
- CURTISS, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P.C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **109**, 7764, 1998.