ESTUDO DE PARÂMETROS DE REATIVIDADE MOLECULAR EM REAÇÕES DE ADIÇÃO DE HALOGENIDRETOS AO ETENO

STUDY OF PARAMETERS OF REACTIVITY MOLECULAR IN ADDITION REACTIONS OF HYDROHALIC ACIDS WITH ETHYLENE

LIMA¹, Francisco José Santos; SILVA, Ademir Oliveira da;
BRITO, Yuri Lima de; SOUSA, Fernanda Louise Cardoso de

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Química
Natal, RN – CEP. 59072-970, Campus Universitário
e-mail*: limafjs@yahoo.com

Received 01 January 2011; received in revised form 06 January 2011; accepted 10 January 2011

RESUMO

Os parâmetros de reatividade molecular (PRM's) têm sido usados para quantificar propriedades atômicas que influenciam nas interações entre as moléculas. É possível, através da análise de suas magnitudes e do arranjo estereoquímico do sistema, prever e/ou explicar determinados eventos experimentais. O objetivo do presente trabalho foi estabelecer paralelos entre os parâmetros termodinâmicos (entalpia, entropia e energia livre), e os resultados das simulações de modelagem molecular teórica através de dados geométricos qualitativos e semi-quantitativos (densidades de potencial eletrostático coulômbico e cargas parciais), gerados por um software comercial (WebLab ViewerPro) para a obtenção de PRM's nas reações de halogenidretos com o eteno. Observa-se que existe uma dependência claramente observável dos parâmetros de reatividade com o comportamento termodinâmico e cinético destas reações.

Palavras-Chave: *Parâmetros de reatividade, halogenidretos, haloalcanos.*

ABSTRACT

The molecular reactivity parameters (PRM's) have been used to quantify atomic properties that influence in the interactions among the molecules. It is possible throughout the analysis of its magnitudes and stereochemistry arrangement of the system, to foresee and/or to explain certain experimental events. The aim of this work was to establish parallel among the thermodynamic parameters (enthalpy, entropy and free energy), and the results of the simulations of theoretical molecular modelling through the geometric qualitative and semi-quantitative data (densities of coulomb of electrostatic potential and partial charge), generated by a commercial software (WebLab ViewerPro) for the obtaining of PRM's, in the hydrohalic acids reactions with the ethylene. It can be notice that there is clearly dependence of the reactivity parameters with the thermodynamic and kinetic behavior of these reactions.

Keywords – *Reactivity parameters, hydrohalic acids, haloalkanes*

Introdução

Parâmetros de reatividade têm sido usados por diversos autores [CHANDRA, 1981; GEORGE, 1972], [LIMA *et al*, 2007; MELO *et al*, 2006] para avaliar a predisponibilidade de interação de moléculas em possíveis reações

químicas. Neste trabalho, foram avaliadas alguns tipos de reações orgânicas que ocorrem em alcenos e calculados os parâmetros de reatividade molecular na tentativa de compreender o fato de suas ocorrências. Ainda, buscaram-se explicações para a não-efetividade de algumas ocorrências que não resultam na

formação de produtos. Para isso, foi selecionada uma reação de adição que ocorre em alcenos, comumente denominada de hidro-halogenação, através de um ataque eletrofílico à dupla ligação. Tal reação consiste na adição eletrofílica que ocorre entre um halogenidreto (HX) e uma olefina, já bem conhecida da literatura [ALLINGER et al., 1978; REUSCH, W. H., 1980], porém, não tão bem explicada através de aspectos quantitativos. Partindo deste pressuposto, foram estudadas correlações entre parâmetros termodinâmicos e parâmetros de reatividade molecular para avaliar a aplicabilidade dos PRM's.

Desenvolvimento

Inicialmente foram investigadas as reatividades preliminares dos ácidos inorgânicos HX (onde X = F, Br, Cl e I), do etileno e dos halogenidretos obtidos na reação $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HX} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$, através de parâmetros de reatividade molecular (PRM), definidos genericamente através da distribuição de carga parcial, $\delta_i = \int q_i d\tau$ [CHANDRA, 1981; GEORGE, 1972] e pela expressão abaixo [LIMA et al, 2007; MELO et al, 2006]:

$$\Re = \frac{\int q_i d\tau}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i d\tau \right|} \quad (\text{Eq. 01})$$

A $\int q_i d\tau$ é a carga parcial do elemento na molécula e o $\sum \left| \int q_i d\tau \right|$, o módulo da soma das cargas parciais na molécula. A modelagem molecular, ângulos e distância de ligação e o cálculo de carga parcial foram obtidos através do programa WebLab ViewerPro [WEBLAB VIEWERPRO, 1988].

Em seguida, foram pesquisados e calculados alguns parâmetros termodinâmicos como variação de entalpia, entropia e energia livre das reações de formação dos haloalcanos através de valores fornecidos na literatura [LIDE, 1991; MOORE, 1976].

Resultados

As modelagens obtidas pelo programa supracitado são mostradas nas Figuras 1 e 2. Já os valores de distâncias e ângulos de ligação para cada geometria, cargas parciais e parâmetros de reatividade, obtidos pela equação 1, são mostrados nas Tabelas 1-5.

Parâmetros Termodinâmicos:

Os parâmetros termodinâmicos obtidos da literatura [LIDE, 1991], possibilitaram efetuar uma correlação com os PRM's gerados neste trabalho.

ND – Não disponível; deg – degree (grau)

Para a reação do fluoreto de hidrogênio com o eteno, alguns dados termodinâmicos não foram obtidos da literatura e foi empregada uma estimativa para o cálculo do ΔH_f° do HF a partir das entalpias médias de ligação, também conhecida como energia de ligação (EL), e das entalpias padrão de atomização de elementos, também definida como entalpias de atomização (EAtm), tabelados na literatura [MOORE, 1976]. Em seguida, foram obtidos o ΔH° e o ΔG° da reação de hidro-halogenação e, por conseguinte, o ΔG_f° do HF, todos estes citados indisponíveis na literatura. Salienta-se que estas estimativas estão com um grau de concordância bastante satisfatório (Tabelas 6 e 7 e Figura 3) quando comparados com os valores experimentais presentes na literatura. A Tabela 8 mostra os parâmetros termodinâmicos completos da literatura e calculados neste trabalho.

A Figura 4 ilustra o mecanismo da reação de hidro-halogenação, na formação dos haloalcanos. Na Figura 5, temos uma correlação entre as cargas parciais e a energia de ligação dos halogenidretos, ao passo que, na Figura 6, tem-se uma estimativa da carga parcial limite para a ocorrência da reação de modo espontâneo.

As Figuras 7-9 ilustram a correlação entre cargas parciais dos halogenidretos e haloalcanos e os parâmetros termodinâmicos de espontaneidade experimental.

Discussões

As reações descritas, definidas como reações de halogenidretação, ocorrem quando há adição de halogenidretos HX (onde X = F, Cl, Br e I) em um reagente orgânico, em geral uma olefina, segundo o mecanismo indicado na Figura 4.

O interessante desse mecanismo é o fato de não ocorrer reação com o HF para produzir o fluoretano, mas ocorre com os demais halogenidretos, HCl, HBr e HI, segundo a ordem de reatividade; $HI > HBr > HCl$. Percebe-se que o ataque do HF ao eteno não surte efeito, nas condições experimentais levada à prova nos experimentos citados na literatura, e isso se deve provavelmente pelo maior valor de carga parcial (Tabela 3), apresentado pelo hidrogênio e flúor no HF, o que contribui significativamente para a sua maior estabilidade como molécula, onde também verifica-se que sua energia de ligação dentre as demais (Tabela 09), é a maior, da ordem de 563 kJ mol^{-1} [MOORE, 1976]. Outro fator que contribui também para isto é a ligação de hidrogênio que existe entre as moléculas do HF que, de certa forma, tende a favorecer as interações entre as moléculas vizinhas do próprio halogenidreto. A Figura 5 mostra a correlação entre as cargas parciais do halogênio no H-X (Tabela 3) e a energia média de ligação experimental (Tabela 9), mostrando a grande separação que existe entre o HCl e HF, o que já é uma evidência da mudança nos processos energéticos da reação.

Observando o mecanismo mostrado na Figura 4 e os valores de cargas parciais mostrados nas Tabelas 3 e 4, podemos inferir que para haver uma interação do H-X com a dupla $C_2=C_1$ (Figuras 2 e 4), e a conseqüente quebra da ligação dupla seguida da adição de H, é preciso que as cargas parciais de ambos possuam valores próximos (Tabelas 3 e 4), para que o ataque eletrófilo do $H^{\delta+}$ na nuvem eletrônica do nucleófilo $C^{\delta-}$ na molécula da olefina, ocasione a clivagem da ligação de uma forma energeticamente favorável e adequada, para em seguida, com a formação do carbocátion intermediário $H_3CCH_2^+$ bastante reativo, ocorra a halogenação posterior, na etapa final da

formação do haloalcano. A primeira etapa dessa reação, que consiste no ataque eletrófilo do $H^{\delta+}$ a dupla ligação à olefina, é lenta e é determinante da velocidade da reação. Já a segunda etapa, que consiste na formação do carbocátion é rápida, e isto se deve claramente a elevação das cargas parciais nas espécies iônicas $H_3CCH_2^+$ e X^- , geradas pela primeira etapa.

A partir da correlação entre a carga parcial do HCl e do HF e a energia livre da reação de hidro-halogenação, mostrado na Figura 6, observamos por interpolação gráfica, que o valor limite para a carga parcial do halogênio no H-X, para a ocorrência do ataque eletrófilo do $H^{\delta+}$ a nuvem eletrônica da dupla ligação no eteno, centralizada no nucleófilo $C^{\delta-}$, não pode ultrapassar o valor calculado de -0,2493, que é um valor limite para que a hidro-halogenação ocorra, onde teoricamente a energia livre padrão seria zero. Por isso, a reação para a formação do fluoretano não ocorre, já que o valor da carga parcial do flúor no H-F é de -0,2687. Assim, para que a reação de hidro-halogenação do eteno apresente $\Delta G < 0$ (reação espontânea), a carga parcial do halogênio deve ser menor que -0,2493, ao passo que para a reação apresentar $\Delta G > 0$ (reação não espontânea) a carga parcial do halogênio deve ser igual ou maior que esse valor.

As correlações mostradas nas Figuras 7, 8 e 9 mostram a semelhança entre os valores de cargas parciais nos halogenidretos e nos haloalcanos quando compara-se com a energia livre padrão. Quando comparados a carga parcial do halogênio no halogenidreto e no haloalcano, observa-se que ocorre uma diminuição em sua magnitude e visualiza-se isso na Figura 9, através do deslocamento do gráfico para a direita, região que ocorre também o sentido da reação para a maior espontaneidade nas reações, onde estão os valores mais baixos de carga parcial para o halogênio. De certa forma pode-se associar a maior espontaneidade da reação quando ocorre também a maior diminuição da carga parcial sobre o halogênio, quando comparados o halogenidreto e o haloalcano correspondente, visto que, relativo a cada elemento, do H-F para o C_2H_5-F diminuiu de 6,4%, do H-Cl para o C_2H_5-Cl 13,3%; do H-Br para o C_2H_5-Br 18,0% e do H-I para o C_2H_5-I 19,4%.

Observando os dados termodinâmicos para a reação do fluoreto de hidrogênio com o eteno, que é a única que não ocorre nas

condições relatadas pela literatura a 298 K (25 °C), pode-se estimar a temperatura para o qual o processo pode se tornar possível. Uma análise teórica breve dos resultados obtidos neste trabalho permite concluir que em baixas temperaturas a reação passaria a ter uma energia livre favorável a formação de produtos e o processo passaria a ser espontâneo. Para isso, a temperatura deveria atingir valores abaixo de 250,3 K ou abaixo de -23,8 °C.

Conclusões

Conclui-se que existe uma dependência claramente observável dos parâmetros de reatividade com o comportamento termodinâmico e cinético destas reações. Observa-se que a reação que apresenta a maior reatividade é inversamente proporcional às cargas parciais do hidrogênio e/ou do halogênio nos halogenidretos, bem como inversamente proporcional às energias de ligação nos respectivos compostos. Como esperado, a facilidade de ocorrência da reação obedece regularmente ao critério termodinâmico de espontaneidade ΔG° e a acidez crescente dos halogenidretos.

Agradecimentos

Ao PIBIC/UFRN/PROPESQ/CNPq, pelo incentivo à pesquisa fundamental.

Referências

1. ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONGH,

- D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A., e STEVENS, C., L., 1978 – Química Inorgânica, Cap 14, 2ª. Ed., Ed. Guanabra Koogan S.A., Rio de Janeiro.
2. CHANDRA, A. K., 1981 – Introductory Quantum Chemistry, 2nd Ed. – Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New Delhi.
3. GEORGE, D. V. 1972 – Principles Of Quantum Chemistry – Pergamon Press Inc., printed in USA.
4. LIDE, D. R., 1991 – Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., Ed. 72., Printed In U.S.A.
5. LIMA, F. J. S.; MELO, R. M.; SILVA, A. O. e BRAGA, C. C. M., 2007 - Parâmetros De Reatividade Molecular – Tchêquímica, 4(7), 7-15.
6. MELO, R. M.; LIMA, F. J. S.; SILVA, A. O. e BRAGA, C. C. M., 2005 - Parâmetros De Reatividade Molecular – Trabalho apresentando no XVI Congresso de Iniciação Científica da UFRN (CIENTEC), outubro.
7. MICROCAL™ ORIGIN®, Version 6.0, Copyright© 1991-1999, Microcal Software, Inc.
8. MOORE, W. J., 1976 – Físico-Química 1, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo.
9. REUSCH, W. H., 1980 – Química Orgânica, V.1, Cap 5, Ed. Mc.Graw-Hill do Brasil Ltda, São Paulo, SP.
10. WEBLAB VIEWERPRO, Copyright © 1998, Molecular Simulations, Inc., Web Lab and ViewerPro are trademarks of Molecular Simulation Inc.

Figura 1 – Modelagem para as moléculas HX. Os elementos halogênios estão coloridos pelo programa WebLab ViewerPro.

Figura 2 – Modelagem obtida para o eteno, mostrando a nuvem de potencial eletrostático, distância (Å) e ângulos de ligação, e cargas parciais.

$$\Delta H_{f(\text{exp})} = 0,98043 \Delta H_{f(\text{cal})} - 3,77943 \text{ (kCal/mol).} \quad r = 0,99397 \quad \text{sd} = 1,35715$$

[16/11/2010 22:12 "/Graph1" (2455516)]

Regressão Linear para Data1_B:

$Y = A + B * X$

Parâmetro	Valor	Erro	
A	-3,77943	1,68223	
B	0,98043	0,10813	
R	SD	N	P
0,99397	1,35715	3	0,06993

Figura 3 – Análise de regressão entre entalpias de ligação calculadas e experimentais dos haloalcanos, obtidas a partir dos dados experimentais [LIDE, 1991] e calculados por EAtom – EL e do software ORIGIN.

Figura 4 – Mecanismo da reação de adição de um halogenidreto ao eteno, produzindo o haloalcano. A doação de pares eletrônicos está mostrada pelas setas. A primeira etapa é a lenta formando o carbocátion e a segunda etapa é a rápida.

Figura 5 – Correlação entre a carga parcial do halogênio no H-X e a energia média de ligação experimental (kJ/mol)

$$\Delta G = -19,27697 + (-77,32406) \cdot C_p \rightarrow 0 = -19,27697 + (-77,32406) \cdot C_p \rightarrow$$

$$C_p = 19,27697 / (-77,32406) \rightarrow C_p = -0,2493 \text{ valor limite de } C_p \text{ para que } \Delta G = 0.$$

Abaixo desse valor $\Delta G < 0$ (reação espontânea) e acima $\Delta G > 0$ (reação não espontânea)

Figura 6 – Correlação entre a carga parcial do HCl e do HF e a energia livre da reação de hidro-halogenação, para obtenção da carga parcial limite para $\Delta G = 0$.

Figura 7 – Correlação entre a carga parcial do halogênio no H-X e a Energia Livre Padrão da reação de hidro-halogenação do eteno (kCal/mol)

Figura 8 – Correlação entre a carga parcial do halogênio no $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ e a Energia Livre Padrão da reação de hidro-halogenação do eteno.

Figura 9 – Correlação entre a carga parcial do halogênio no H-X e no $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ com a Energia Livre Padrão da reação de hidro-halogenação do eteno.

Tabela 1 – Distância de ligação no H-X

H-X	Å
H-F	0,94
H-Cl	1,33
H-Br	1,50
H-I	1,66

Å – 1 Angstrom (10^{-10} m)

Tabela 2 – Distância de ligação e ângulos de ligação aproximados no $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Ligação	Å	Átomos	Graus °
C1-C2	1,33	C1/C2/H3 C1/C2/H4 C2/H3/H4	120
C1-H1 C1-H2 C2-H3 C2-H4	1,00	C1/C2/H1 C1/C2/H2 C1/H1/H2	120

Tabela 3 – Cargas parciais obtidas para os halogenidretos estudados.

	Cargas parciais - $\int q_i d\tau$	
H-X	X	H
H-F	-0,2687	+0,2687
H-Cl	-0,1465	+0,1465
H-Br	-0,1136	+0,1136
H-I	-0,1074	+0,1074

Tabela 4 – Cargas parciais para o eteno.

	Cargas parciais	
C1/C2	-0,1062	
H1/H2/H3/H4		+0,0531

Tabela 5 – Parâmetros de reatividade molecular (PRM's) para os halogenidretos e o eteno

HX			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_{2(g)}$		
	Rp	Re		Rp	Re
X		-0,5	C1/C2		-0,25
H	+0,5		H1/H2/ H3/H4	+0,125	

Tabela 6 - Comparativo entre ΔH_f da literatura (experimental) e ΔH_f calculado neste trabalho, a partir de EAtom - EL nos haloetanos para a reação geral:

kCal/mol	C ₂ H ₅ F	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₅ I
ΔH_f (Liter exp)	ND	-26,81	-15,42	-9,6
ΔH_f (Calc)	-60,0	-23	-13	-5,3

(Liter exp) – Dados experimentais pesquisados na literatura; (Calc) Dados calculados neste trabalho; ND – Não disponível

Tabela 7 – Comparativo entre valores de ΔH_f experimentais, calculados e estimados pela reta de regressão para os haloalcanos.

	C ₂ H ₅ F	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₅ I
(a) ΔH_f (Liter exp) ^a kCal/mol	ND	-26,81	-15,42	-9,6
(b) ΔH_f (Calc) ^b EAtom - EL kCal/mol	-60,0	-23	-13	-5,3
Desvio (1) b - a	-	3,81	2,42	4,3
(c) ΔH_f (Calc) ^c regressão kCal/mol	-62,6	-26	-16	-9,0
Desvio (2) c - a	-	0,81	-0,58	0,6
Desvio (3) c - b	-2,6	-3	-3	-3,7

(Liter exp) – Literatura experimental [LIDE, 1991]; (Calc) – Calculado; ND – Não disponível

Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos utilizados e calculados neste trabalho.

	ΔH (kCal/mol)	ΔS (Cal/K mol)	ΔG (kCal)
Literatura	ND	- 30,758	ND
Calculado	-7,7 (*)	NC	+1,5 (**)

	ΔH (kCal/mol)	ΔS (Cal/K mol)	ΔG (kCal)
Literatura	-17,238	- 31,156	-7,949
Calculado	-13(*)	NC	-4(**)

	ΔH (kCal/mol)	ΔS (Cal/K mol)	ΔG (kCal)
Literatura	-19,21	-31,65	-9,778
Calculado	-17(*)	NC	-8(**)

	ΔH (kCal/mol)	ΔS (Cal/K mol)	ΔG (kCal)
Literatura	-28,42	-51,201	-13,15
Calculado	-24,1(*)	NC	-8,8(**)

Literatura (experimental) [LIDE, 1991]; Calculado através de EAtom - EL

ND – não disponível; NC – não calculado

* - Estimado pela Σ Entalpia de Atomização + (- Σ Entalpia Média de Ligação)

** - Calculado a partir de $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0$ (estimado) – $T \cdot \Delta S_{298}^0$

Tabela 9 – Entalpias de ligação ou Energias de ligação para halogenidretos

$\text{HX}_{(g)}$	HF	HCl	HBr	HI
EL = $-\Delta H_f^0$ (kJ mol ⁻¹) a 298 K	563	432	366	299
EL = $-\Delta H_f^0$ (kCal mol ⁻¹) a 298 K	135	103	87,5	71,5