

Relação entre entalpias e ângulos de ligação obtidos por DFT e deslocamentos químicos em hidrocarbonetos aromáticos nitrogenados

Alexandre Taschetto de Castro (PQ). taschetto@centroin.com.br

Centro Tecnológico do Exército – Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono – Av. das Américas, 28705 – Guaratiba – 23020-470 - Rio de Janeiro – RJ - Brasil

Palavras Chave: RMN, entalpias de ligação, DFT

Introdução

Estruturas heteroaromáticas nitrogenadas são largamente estudadas em diversos campos da química. Em especial, para o estudo de processos que ocorrem via radicais livres, as entalpias de dissociação homolítica das ligações envolvidas são de fundamental interesse. A determinação experimental destas entalpias é complexa, de forma que a teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido empregada para seu cálculo, com boa concordância com os poucos dados experimentais disponíveis.¹

Estas entalpias calculadas podem, portanto, ser usadas como estimativas da reatividade relativa destas estruturas em reações via radicais livres. A identificação de correlações entre as entalpias de dissociação de ligação e outras propriedades passíveis de determinação experimental rotineira pode potencialmente permitir que estas entalpias sejam estimadas de forma mais simples para moléculas mais complexas, onde o custo computacional é maior.

Resultados e Discussão

Geometrias de equilíbrio e entalpias de dissociação de ligação foram calculadas para piridina, pirazina, piridazina, pirimidina, quinoleína e isoquinoleína, empregando-se a teoria do funcional da densidade, no nível (U)B3LYP/6-31G*. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos do banco de dados SDBS.²

Foram observadas correlações lineares entre as entalpias de dissociação das ligações C-H destes compostos e os deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C dos átomos envolvidos, com valores de R iguais a -0,8281 (Figura 1) e -0,8127, respectivamente.

Foi observada também uma correlação linear de melhor qualidade entre o deslocamento químico de RMN ^1H e o ângulo do anel no carbono ligado ao hidrogênio correspondente, com $R=0,8919$ (Figura 2). Para os deslocamentos químicos de carbono, esta correlação apresentou um R bem menor, igual a 0,7806.

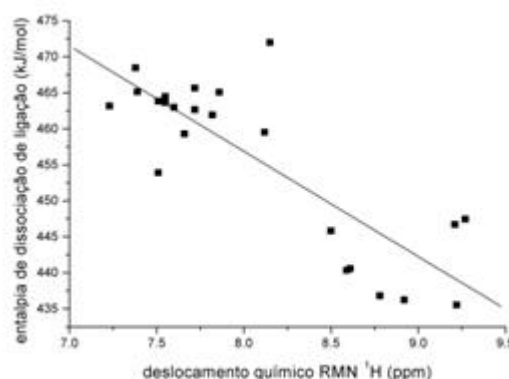


Figura 1. Correlação entre deslocamento químico de RMN ^1H e entalpia de dissociação da ligação correspondente.

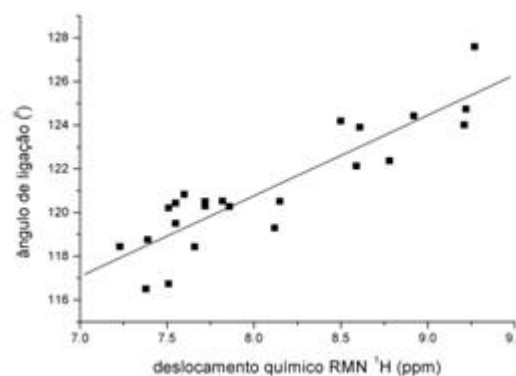


Figura 2. Correlação entre deslocamento químico de RMN ^1H e ângulo interno no anel aromático, no carbono correspondente.

Conclusões

O uso da teoria do funcional da densidade no cálculo de geometrias e entalpias de dissociação de ligação em heterocíclicos nitrogenados revelou correlações com os deslocamentos químicos de RMN, sugerindo o uso destes parâmetros na estimativa da reatividade destas moléculas em reações via radicais livres.

¹ Barckholtz, C.; Barckholtz, T.A.; Hadad, C.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 491; Yao, X.-Q.; Hou, X.-J.; Jiao, H.; Xiang, H.-W.; Li, Y.-W.; *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 9991

