

Afinidades Protônicas e Energias das Camadas Internas para moléculas contendo átomos de nitrogênio

Thiago Diamond Reis Firmino (IC)*, Anselmo Elcana de Oliveira (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, CP 131, CEP 74001-970, Goiânia, GO, tdrf@quimica.grad.ufg.br

Palavras Chave: Afinidades Protônicas, ESCA

Introdução

As energias das camadas internas medidas pela espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (ESCA) para N_{1s} e O_{1s} , foram relacionadas às afinidades protônicas (AP) dos compostos contendo átomos de nitrogênio e oxigênio para um grupo limitado de moléculas. Empiricamente¹ mostrou-se que $\Delta(AP) \equiv -\Delta E_{N,1s}$, com $E_{N,1s}$ a energia do orbital 1s para o átomo de nitrogênio, tomando-se como base que rearranjos eletrônicos (relaxamentos) similares ocorrem na adição de um próton em um átomo numa molécula, ou na ionização de um elétron na camada eletrônica interna desse átomo. Com o intuito de verificar a extensão dessa relação, dados experimentais e teóricos foram obtidos para moléculas contendo átomos de nitrogênio.

Resultados e Discussão

Com base nos valores experimentais^{2,3} das AP e das energias dos orbitais 1s do nitrogênio de 41 moléculas contendo átomos de nitrogênio, Figura 1, pode-se verificar que correlações são obtidas para moléculas com diferentes substituintes, como, por exemplo, nitrilas e aminas.

Para moléculas cujos dados experimentais não são disponíveis, cálculos teóricos foram realizados, sendo as energias das camadas internas estimadas pelas energias de Koopmans após otimização das geometrias no nível MP2 com a base 6-311++G(3d,3p), e as afinidades protônicas calculadas com o método G2MP2, com o Gaussian 98.

Apesar da diferença entre os valores teóricos e os experimentais, os cálculos evidenciam o mesmo comportamento observado quando apenas dados experimentais são correlacionados. Por exemplo, para um conjunto de 13 nitrilas o coeficiente de correlação entre os dados teóricos foi de 0,9361, enquanto que a correlação entre os dados experimentais para esse mesmo grupo foi de 0,9849. As diferenças entre os valores de AP teóricos e experimentais foi da ordem de 4 kJ/mol ($\sim 0,01$ eV). Já para as energias de camadas internas essas diferenças foram, em média, de 17 eV.

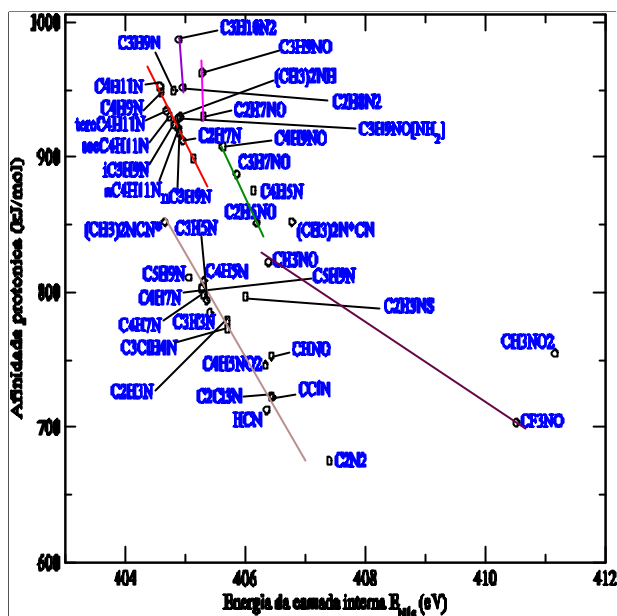


Figura 1 - Gráfico das afinidades protônicas experimentais versus energias de ionização experimentais para camada 1s do átomo de nitrogênio de moléculas em fase gasosa. As cores representam grupos conforme: R-NH₂, NH₂-R-NH₂, N-ROH, R-CN, N-RC=O, R-NO, podendo R ser um grupo alquil ou aril.

A correlação obtida reflete o fato de que não há um padrão único para todas as moléculas, mas que existe uma relação com moléculas de arranjos atômicos similares, e a mudança nessa estrutura afeta, de modo proporcional, as duas propriedades.

Conclusões

A relação entre afinidades protônicas e energias de camadas internas pode ser confirmada não só do ponto de vista das estimativas teóricas, quanto da correlação entre dados experimentais para um número grande de moléculas, com similaridade entre os substituintes.

Agradecimentos

- CNPq, FUNAPE, CENAPAD/SP

1. Martin, R.L., Shirley, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5299 ;
2. Hunter, E.P.L., Lias S.G., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998** Vol. 27, n° 3.;
3. Jolly, W.L., Bomben, K.D., Eyermann, C.J. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1984**