

Afinidades Protônicas e Energias de Camadas Internas para moléculas contendo átomos de carbono e oxigênio

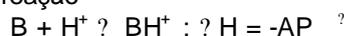
Thiago Diamond Reis Firmino (IC)*, Anselmo Elcana de Oliveira (PQ)

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

A acidez e basicidade de uma molécula segundo Brønsted-Lowry, pode ser entendida como a tendência de uma molécula em ganhar ou perder o próton. O crescente número de dados experimentais de reações ácido-base em fase gasosa tem despertado grande interesse em se fazer essas estimativas teóricas, sendo a afinidade protônica (AP) a energia da reação



Empiricamente^{1,2} $\Delta AP = -\Delta E_{1s}$, sendo essa observação, para algumas nitrilas e aminas, confirmada com dados experimentais e cálculos teóricos. Essa correlação se dá por que os efeitos de relaxação molecular quando se adiciona um próton numa molécula são similares ao da ionização de um orbital interno para esses grupos moleculares estudados.

O presente trabalho complementa os resultados obtidos para moléculas contendo átomos de nitrogênio, incluindo correlações obtidas com moléculas contendo átomos de carbono e oxigênio.

Resultados e Discussão

As correlações entre AP e Energia do orbital 1s para moléculas que possuem carbono e oxigênio constam das figuras 1 e 2. Na Figura 1, alguns alcanos, haloalcanos do tipo CH_3X ($X = F, Cl, Br, I$) e fluoroetenos apresentaram boa correlação. Na Figura 2, alguns aldeídos e álcoois, também apresentam comportamentos correlacionados.

Para esse mesmo conjunto de moléculas, foram realizados cálculos G2MP2 e G3MP2, com o pacote Gaussian 03, além das energias de koopmans MP2/6-31++G(3d,3p) para os orbitais 1s. Os desvios médios para G2MP2 e G3MP2 foram de 8,30 e 7,63, respectivamente. Para moléculas que não possuem dados experimentais de AP e energia do orbital 1s foram feitas estimativas teóricas. Para metoxi-etano, as energias calculadas ($AP = 807,85$ kJ/mol e $E_{O, 1s} = 507,49$ eV) são intermediárias aos valores obtidos para metoxi-metano e etoxi-etano.

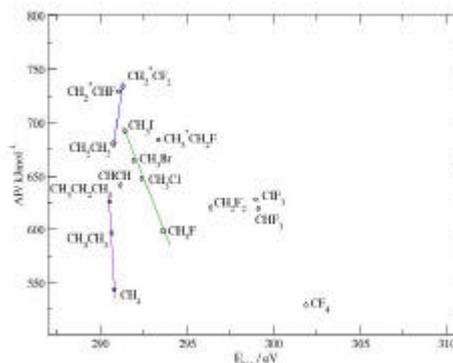


Figura 1 - Gráfico das Afinidades Protônicas versus Energia do orbital 1s de moléculas contendo átomos de carbono.

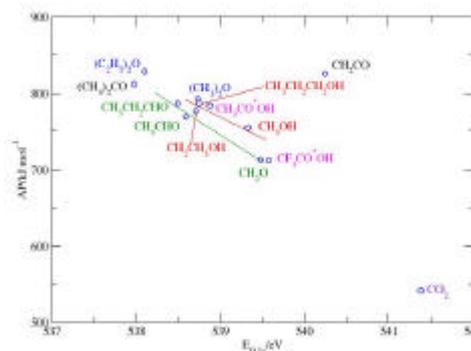


Figura 2 - Gráfico das Afinidades Protônicas versus Energia do orbital 1s de moléculas contendo átomos de oxigênio.

Conclusões

De acordo com a série química de algumas substâncias, a afinidade protônica e a energia do orbital 1s se correlacionam, quando as diferenças nas energias de relaxação molecular dos dois fenômenos são proporcionais. Esse fato é verificado tanto teórica quanto experimentalmente.

- 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, nº 3.; 3. Jolly, W.L., Bomben, K.D., Eyermann, C.J. Atomic Data and Nuclear Data Tables 1984