

Relação Linear entre Afinidades Eletrônica e por Próton no sistema $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ ($n = 0$ a 10) usando o método ONIOM.

Cibelle de Souza Sanvido (PG) e Nelson Henrique Morgon (PQ) – morgon@iqm.unicamp.br

Instituto de Química – UNICAMP. Cx. Postal: 6154. CEP: 13.084-862. Campinas, SP.

Palavras Chave: Afinidade Eletrônica, Afinidade por Próton, ONIOM, Relação Linear.

Introdução

Cálculos teóricos envolvendo propriedades eletrônicas como afinidades eletrônica (AE) e por próton (AP) exigem metodologias rigorosas para obterem-se resultados comparáveis a dados experimentais. Neste trabalho, usando cálculos com **ONIOM**, tendo no nível mais alto o método **CCSD(T)** para a região CH_2O^- e **MP2** para o restante da molécula, e conjuntos de base com pseudopotencial (**SBK**) corrigidas nas regiões do carço e de valências, obtiveram-se resultados de AE e AP (no caso do ânion correspondente) para a série $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ ($n = 0$ a 10) dentro do erro experimental. Todos os cálculos foram feitos com o programa Gaussian03¹.

Resultados e Discussão

Os resultados teóricos e experimentais das afinidades por próton e eletrônica para as espécies presentes no sistema $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ são mostrados na Tabela 1. Observa-se a estreita relação entre eles, tanto para a AE quanto para a AP. É interessante observar uma relação de linearidade entre a AE e a AP. A relação AP x AE pode ser analisada em função das energias de ionização (EI) e dissociação (D), como indicado pelas equações:



Portanto tem-se $D = AP + AE + \text{EI(H)}$, que comparado com a equação de uma reta ($y = ax + b$) fornece:

$$\text{AE} = -\text{AP} + D - \text{EI(H)}$$

Como EI(H) é uma constante, as propriedades afinidades por próton e eletrônica podem ser analisadas em função da energia de dissociação, e ainda ser esta relação útil na previsão de propriedades onde dados experimentais não são disponíveis.

Tabela 1. Valores de afinidades eletrônica (em eV) e por proton calculados (em kJ/mol) para as espécies presentes do sistema: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ ($n = 0$ a 10).

n	AE (calc)	AE (exp) ²	AP (calc)	AP (exp) ²
0	1,830	-	1575,4	1583(4.2)
1	1,872	1,79 (0,03)	1571,9	1572(5.4)
2	1,891	1,78 (0,10)	1570,5	1570(8.4)
3	1,906	1,89 (0,13)	1569,2	1565(8.8)
4	1,913	1,89(0,13)	1568,7	1565(8.8)
5	1,917	1,86(0,13)	1568,3	1567(8.8)
6	1,920	1,88(0,13)	1568,1	1566(8.8)
7	1,922	1,86(0,13)	1567,9	1567(8.8)
8	1,932	1,94(0,12)	1567,8	1560(8.4)
9*	1,949	-	1567,9	-
10*	1,978	-	1569,2	-

* Valores estimados através de regressão polinomial de 4º. Grau observada entre o valor n e a propriedade calculada (AE ou AP), e dados entre parênteses são os erros experimentais.

Conclusões

Através de cálculos do tipo ONIOM usando método rigoroso CCSD(T) e conjuntos de base com pseudopotencial, em um sistema $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ ($n = 0$ a 10), observou-se uma relação linear entre as afinidades eletrônica e por próton, onde estas propriedades podem ser analisadas em termos da energia de dissociação da ligação OH no sistema correspondente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Química da UNICAMP, ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ <http://www.gaussian.com>

² <http://www.webbook.nist.gov/chemistry>