

# Investigação por cálculos teóricos HF e DFT da probabilidade de formação de positrônio na pirimidina e algumas piridinas e amidas. I

Antônio F. de Carvalho Alcântara\* (PQ), Josefredo R. Pliego Jr. (PQ), José Caetano Machado (PQ) (aalcantara@zeus.qui.ufmg.br).

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil.

Palavras Chave: positrônio, cálculos HF e DFT, propriedades químicas da pirimidina, piridinas e amidas.

## Introdução

Uma correlação entre basicidade ( $pK_a$ ) e probabilidade de formação de positrônio ( $I_3\%$ ) foi demonstrada anteriormente no estudo envolvendo **1** a **4**<sup>1</sup>, compostos do grupo I da Figura 1. De fato, os valores determinados de  $pK_a$  de **1** a **4** ( $pK_a = 9,11, 6,82, 6,04$  e  $3,45$ , respectivamente) diminuem na mesma ordem que os valores correspondentes de  $I_3\%$  ( $43,0, 33,0, 28,0$  e  $13,0$ , respectivamente). No entanto, nenhuma outra propriedade química foi considerada na investigação da basicidade e sua correlação com  $I_3\%$  desses compostos.

No presente trabalho, analisamos o efeito da estrutura química sobre  $I_3\%$  para dois grupos diferentes de compostos nitrogenados (Figura 1): grupo I e grupo II (**5** a **9**). Medidas de  $I_3\%$  das amidas foram realizadas, sendo incluídos também os dados de  $I_3\%$  do grupo I.<sup>1</sup> Cálculos HF e DFT foram realizados para determinar cargas atômicas e energias dos orbitais moleculares (OM's) e de excitação eletrônica de **1** a **9** no estado gasoso. Correlações dos dados teóricos com os dados experimentais foram realizadas para os compostos de um mesmo grupo.

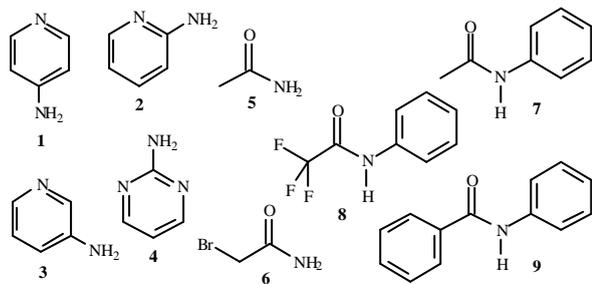


Figura 1. Compostos **1–4** (grupo I) e **5–9** (grupo II).

## Resultados e Discussão

Cargas dos nitrogênios aromático ( $q_{N1}$ ) e amino ( $q_{N2}$ ) de **1** a **4** e do oxigênio ( $q_O$ ) e nitrogênio ( $q_N$ ) de **5** a **9** foram calculadas pelo método de Mulliken em nível HF/6-31G\* para estruturas no estado gasoso. No grupo I, o valor de  $I_3\%$  decresce na ordem **1, 2, 3** e **4**. Os cálculos mostram maior densidade eletrônica de N2 em relação a N1. A densidade eletrônica sobre N2 decresce na ordem **4, 1, 2** e **3** ( $q_{N2} = -0,925, -0,902, -0,899$  e  $-0,890$  e, respectivamente). A densidade eletrônica sobre N1 decresce na ordem **2, 4, 1** e **3** ( $q_{N1} = -0,610, -0,608, -0,551$  e  $-0,502$  e, respectivamente). No grupo II, o valor de  $I_3\%$  das

amidas decresce na ordem **7** ( $41,5\%$ ), **5** ( $37,8\%$ ), **8** ( $26,0\%$ ), **9** ( $3,4\%$ ) e **6** ( $2,3\%$ ). A densidade eletrônica sobre o oxigênio dessas amidas decresce na ordem **9, 5, 6** e **7** e **8** ( $q_O = -0,614, -0,591, -0,588, -0,588$  e  $-0,563$  e, respectivamente). A densidade eletrônica do nitrogênio decresce na ordem **9, 8** e **7, 5** e **6** ( $q_N = -0,551, -0,509, -0,508, -0,131$  e  $-0,098$  e, respectivamente). Portanto, as cargas atômicas de N1 e N2 de **1** a **4** e do nitrogênio e oxigênio de **5** a **9** não mostram correlação com os valores correspondentes de  $I_3\%$ . Resultados similares foram obtidos pelos cálculos DFT/BLYP/6-31G\* e DFT/B3LYP/6-31G\*.

Cálculos CIS/6-31G\* da variação de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental de **1** a **9** foram realizados empregando otimizações de geometria em mesmo nível de teoria. Como resultado, os compostos do grupo I apresentaram a seguinte ordem decrescente de energia de excitação: **1, 4, 3** e **2** ( $E_{exc} = 6,45, 6,12, 5,99$  e  $5,97$  eV, respectivamente). Para as amidas do grupo II, essa energia decresce na ordem **6, 5, 8, 7** e **9** ( $6,90, 6,88, 6,20, 6,17$  e  $6,08$  eV, respectivamente). Portanto, as energias de excitação desses compostos não correlacionam com os valores correspondentes de  $I_3\%$ . Resultados similares foram obtidos para as energias de excitação calculadas em níveis DFT/BLYP/6-31G\* e DFT/B3LYP/6-31G\*.

## Conclusões

Cálculos de cargas atômicas e de energias dos OM's e excitação eletrônica não mostraram correlações com a probabilidade de formação de positrônio de **1** a **9**. Cálculos de população orbital e de quantidades termodinâmicas do equilíbrio ácido-base envolvendo **1** a **9** e das espécies protonadas correspondentes serão realizados para investigar as suas correlações com  $I_3\%$ .

## Agradecimentos

CNPq

Marques-Netto, A.; Bicalho, S. M. C. M.; Filgueiras, C. A. L.; Machado, J. C.; *Chem. Phys. Letters* **1985**, *119*, 507.