

Efeito do substituinte baseado no deslocamento químico da energia de ionização de camada interna em n-hexanos e hexatrienos-1,3,5.

Yuji Takahata* (PQ), taka@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Distrito de Barão Geraldo, Caixa Postal 6154
13084-862 – Campinas – São Paulo – Brasil

Palavras Chave: Efeito substituinte, σ CEBE, n-hexanos, hexatrienos-1,3,5,.

Introdução

Verificou-se que o efeito do substituinte pode ser definido através do deslocamento químico da energia de ionização de camada interna (σ CEBE- core electron binding energy shift) de um átomo tanto em benzenos substituídos¹ como em ciclohexanos substituídos² que são sistemas em forma de anel. O valor numérico de σ CEBE em unidade de eV na molécula é bem próximo à constante de substituinte de Hammett observado¹. O objetivo deste trabalho é calcular σ CEBE de uma série de n-hexanos substituídos (n- XC_6H_{13} ; Fig.1a) e de hexatrienos-1,3,5 substituídos (n- XC_6H_7 ; Fig. 1b) e comparar o efeito do substituinte destes sistemas com as estruturas de anel. Empregou-se o método de funcional de densidade para o cálculo da energia de ionização de camada interna através do esquema denominado³, $\Delta E_{\text{KS}} (\text{PW86x-PW91c/ TZP+C}_{\text{rel}})/\text{HF/6-31G}^*$. A geometria molecular foi calculada em HF/6-31G**. Usou-se o pacote computacional (ADF) a fim de calcular CEBEs.

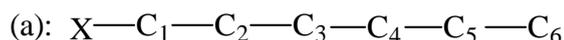


Fig. 1. (a) n- XC_6H_{13} (b) n- XC_6H_7

Resultados e Discussão

Por motivo de limitação de espaço, a Tabela 1 mostra os resultados de cálculos para apenas dois substituintes, NO_2 e NH_2 . O NO_2 representa o substituinte receptor de elétron. O NH_2 representa substituinte doador de elétron. No caso de n- XC_6H_{13} (Fig. 1a), σ CEBE tem sinal positivo em todos os seis carbonos para $\text{X}=\text{NO}_2$. Para NH_2 o sinal de σ CEBE é negativo em C_2 , porém ele é positivo nos demais carbonos. O valor de σ CEBE absoluto diminui à medida que o átomo de carbono se afasta da posição C_1 , no qual o substituinte X esta ligado (Fig.1a). O efeito de substituição do doador de elétrons $\text{X}=\text{NH}_2$ alcança muito pouco para os átomos C_4 , C_5 , C_6 . Em modo geral, os valores de σ CEBE dos n-hexanos são próximos aos do ciclohexano.

No caso de n- XC_6H_7 (Fig. 1b), o efeito de substituição para $\text{X}=\text{NO}_2$ nos átomos entre C_1 e C_6 é semelhante ao de n- XC_6H_{13} (Fig. 1a). Enquanto isso, o efeito de substituição para $\text{X}=\text{NH}_2$ em n- XC_6H_7 é bem diferente do caso com n- XC_6H_{13} . Os valores absolutos de σ CEBE nos átomos C_2 , C_4 e C_6 são próximos entre si. Isto porque existem ligações p em n- XC_6H_7 além de ligações s.

Tabela 1. Efeito substituinte em n- XC_6H_{13} (Fig.1a) e n- XC_6H_7 (Fig. 1b) baseado em σ CEBE em unidade eV.

X	Indutivo		n- XC_6H_7	benzeno
	n- XC_6H_{13}	Ciclo hexano		
	σ CEBE	σ CEBE	σ CEBE	σ CEBE
NO_2				
C_1	1,73	1,65	1,49	1,65
C_2	0,84	0,74	0,78	0,78
C_3	0,65	0,63	0,70	0,74
C_4	0,44	0,54	0,71	0,74
C_5	0,34		0,56	
C_6	0,26		0,60	
NH_2				
C_1	0,73	0,76	1,07	1,01
C_2	-0,13	-0,07	-0,74	-0,52
C_3	0,03	0,05	-0,37	-0,34
C_4	0,01	0,02	-0,75	-0,74
C_5	0,00		-0,56	
C_6	0,00		-0,66	

Conclusões

O efeito dos substituintes baseado em σ CEBE foi calculado para os sistemas de n-X-hexano (Fig. 1a) e X-hexatrieno-1, 3,5 (Fig.1b). O efeito de substituintes dos atuais sistemas é semelhante ao dos sistemas com estrutura em anel, tal como ciclohexano e benzeno substituído.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP

¹ Segala, M.; Takahata, Y. ; and Chong, D.P. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, 768, 61.

² Takahata, Y. , *Int. J. Quantum Chem.* No prelo.

³ Takahata, Y. ; Chong, D.P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2003**, 133, 69.