

Potencial de ionização de 3-monossustituídos 2-metilpropenos.

Lucas C. Ducati^{*1} (PG), Ivânia T. A. Schuquel¹ (PQ), Rogério Custódio¹ (PQ), Roberto Rittner¹ (PQ) Dieter Klapstein² (PQ).

1- Instituto de Química, UNICAMP – C.P. 6154; CEP-13084-862, Campinas-SP; 2- Department of Chemistry, St. Francis Xavier University, Antigonish, Nova Scotia, B2G 1C0, Canada. *ducati@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: OVGF, metilpropenos.

Introdução

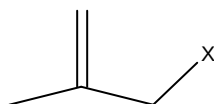
Compostos alílicos α -heterossustituídos ($H_2C=CH-CH_2X$) têm um comportamento ímpar em relação a outras olefinas no quesito reatividade e propriedades espectroscópicas.¹⁻³

A energia de ionização do propeno é 0,79 eV inferior ao do etileno, o que é atribuído ao efeito indutivo do grupo metila e às interações hiperconjugativas de orbitais σ_{C-H} presentes na conformação gauche.¹⁻²

Já os derivados metálicos [$H_2C=C(CH_3)CH_2X$] têm o mesmo comportamento que os alílicos e apresentam similaridades geométricas com as acetonas α -sustituídas [$O=C(CH_3)CH_2X$].⁴

Resultados e Discussão

As energias de ionização experimentais dos derivados metálicos (Figura 1) foram obtidas a partir da espectroscopia fotoeletrônica. Já as energias de ionização calculadas pelo método OVGF em nível HF/aug-cc-pVDZ foram calculadas com base na conformação mais estável na geometria em MP2/aug-cc-pVDZ.⁵



X=H, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, SH, SMe, SEt, NMe₂ e NEt₂
Figura 1. 2-metilpropenos 3-monossustituídos.

Pela Tabela 1 nota-se que o erro absoluto estimado pela simples diferença entre os valores teóricos e experimentais de cada energia potencial sugere que o método OVGF provê um bom resultado com um desvio médio de 0,24 eV. Contudo o método apresenta um grande desvio para os derivados nitrogenados na faixa de 0,82 eV e 0,89 eV para NMe₂ e NEt₂, respectivamente, e desvio médio em torno de 0,05 eV para os compostos contendo Cl, Br e SH.

Para os derivados de S, N e I, a atribuição dos níveis de energia com base nos cálculos NBO em nível MP2/aug-cc-pVDZ indica o orbital HOMO como o n_X , sendo o orbital $\pi_{C=C}$ o HOMO dos demais derivados (Figura 2, linha contínua).

Entretanto a mesma atribuição oriunda dos cálculos OVGF (HF/aug-cc-pVDZ) sugere uma inversão deste resultado para os derivados SH e I (Figura 2, linha tracejada), o que é reforçado por atribuições empíricas feitas simplesmente pela observação e comparação da forma das bandas espectrais.

Tabela 1. Energias de ionização experimental e calculada de 3-monossustituídos 2-metil propenos.

X	Exp.	OVGF*	X	Exp.	OVGF*
H	9,45	9,21	OEt	9,50	9,44
Cl	9,71	9,69	SH	9,23	9,18
Br	9,64	9,57	SMe	8,54	8,43
I	9,18	9,34	SEt	8,45	8,34
OH	9,68	9,58	NMe ₂	8,39	9,21
OMe	9,78	9,49	NEt ₂	8,10	8,99

* OVGF – Orlter Valence Green's Function

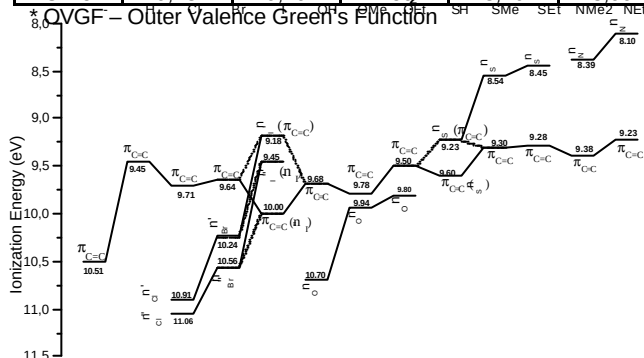


Figura 2. Energia de ionização experimental dos orbitais moleculares do etileno e derivados metálicos.

Conclusões

As energias de ionização obtidas pelo método OVGF se mostraram compatíveis com os resultados experimentais. Entretanto, a atribuição dos orbitais para os níveis de energia experimentais é sensível a inclusão ou não de correlação eletrônica para os derivados SH e I.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Schmidt, H.; Schweig, A.; *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*, 12, 1973, 307.

² Katrib, A.; Rabalais, J. W.; *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, 2358.

³ Turchaninov, V. K.; Mirskova, Yu. R.; *Russ. Chem. Bull.*, **44**, **1995**, 49.

⁴ Schuquel, I. T. A.; Custodio, R.; Oliveira, P. R.; Rittner, R.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **637**, **2003**, 43.

⁵ Ortiz, J. V.; *J. Chem. Phys.* **89**, **1998**, 6348.