

Estudo do Br₂O₄ utilizando o Método composto Gaussian-4.

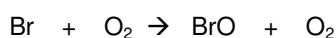
Hugo Orofino Lima (PG), Roberto B. Faria (PQ), Sergio de Paula Machado*(PQ) *sergiopm@iq.ufrj.br

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

Palavras Chave: BrO₂, Br₂O₄, G4, óxidos de halogênio, termodinâmica, reações isodésmicas

Introdução

Os óxidos de bromo pertencem a um grupo de moléculas inorgânicas que possuem propriedades intrigantes e importantes para diversas áreas da química, química atmosférica e cinética química. Com exemplo, temos a reação abaixo que desempenha um papel importante na depleção do ozônio estratosférico²



No caso dos mecanismos dos sistemas oscilantes (por exemplo, no modelo FKN¹ proposto para a reação oscilante de Belousov-Zhabotinsky) que utilizam bromato, as espécies BrO₂• e Br₂O₄ são propostas como intermediários, mas até hoje isto não foi comprovado experimentalmente.







Esforços em busca de propriedades estruturais e termodinâmicas já foram realizados em trabalhos anteriores para moléculas como Br₂O₃, Br₂O₄ e Br₂O₅^{2,3}. Entretanto, o esquema utilizado para determinar a entalpia de formação dos isômeros do Br₂O₄, e a otimização de geometria dos mesmos, demonstrou não ter sido exaustivo para todas as possibilidades de conectividades dos átomos pertencentes a estas moléculas². Além disso, as reações isodésmicas, (em que o mesmo tipo de ligação é conservado nos reagentes e produtos) foram utilizadas inadequadamente², uma vez que os 4 isômeros considerados mais estáveis não podem ser descritos por uma mesma reação isodésmica, visto que cada isômero apresenta conectividade diferente entre seus átomos. Assim, neste trabalho apresentamos novos resultados para energia eletrônica e entalpia de formação dos isômeros de Br₂O₄.

Resultados e Discussão

Alternativas às reações isodésmicas são baseadas na utilização de métodos robustos para se calcular energias totais com maior exatidão. Na Tab. 1, apresentamos os isômeros mais estáveis otimizados pela teoria composta Gaussian-4⁴, na qual foram consideradas 108 possibilidades dentre isômeros e conformêmeros do Br₂O₄. Também são apresentadas as energias G4 (em Hartree e com a correção da Energia do Ponto Zero) e suas Entalpias de Formação (kcal mol⁻¹) calculadas pela equação abaixo.

$$\Delta_f H^\circ(\text{Br}_2\text{O}_4, 0 \text{ K}) = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Br}, 0 \text{ K}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{O}, 0 \text{ K}) - \sum D_0$$

Tabela 1. Energia eletrônica e entalpia de formação dos isômeros mais estáveis do Br₂O₄.

Isômero	E _{el} G4 (0 K)	Δ _f H°(0 K)
 1	-5447, 713007	-1932, 57
 2	-5447, 709675	-1930, 48
 3	-5447, 706391	-1928, 42
 4	-5447, 703671	-1926, 71
 5	-5447, 695641	-1921, 68
 6	-5447, 693418	-1920, 28

Conclusões

No presente trabalho dois novos isômeros do Br₂O₄ (**3** e **6**), até então não considerados, foram calculados entre os mais estáveis, bem como foram obtidos valores de Δ_fH°(0 K) mais precisos para todos os isômeros. Desta forma, obteve-se uma nova ordem de estabilidade para os isômeros do Br₂O₄.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, CAPES.

¹ Field, R. J.; Körös, E.; Noyes, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *94*, 8649.

² Li, Z.; Francisco, J. S. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 109.

³ Guha, S.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1998.

⁴ Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108.