

ESTUDO TEÓRICO de ESTRUTURAS de LEWIS de ANÁLOGOS a [SCN]⁻.

Nelson H. Morgon¹(PQ)*. morgon@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química – Unicamp. Caixa Postal 6154 - Campinas, SP - CEP 13083-970.

Palavras Chave: SCN, ccCA, M06-2X

Introdução

Cálculos teóricos atualmente tem tido muitas aplicações graças à qualidade dos resultados obtidos quando comparados à valores experimentais. Em disciplinas introdutórias de química geral, um dos tópicos abordados refere-se ao estabelecimento de estruturas de Lewis para moléculas simples. Neste trabalho exploramos através do cálculo de afinidade por próton (AP) a forma mais estável de diferentes estruturas de Lewis de isômeros do ácido tiociânico.

Resultados e Discussão

Foram feitos estudos de estrutura eletrônica considerando-se o método ccCA[1], que tem demonstrado prever acuradamente propriedades de espécies químicas descritas por estados de referência monoconfiguracionais a um custo computacional reduzido, quando comparado com métodos *ab initio* do tipo CCSD(T) e extensas conjuntos de funções de base. A otimização de geometria fora feita com o funcional M06-2X, contrariamente a B3LYP (no modelo original ccCA) visto ser o primeiro recomendado mais fortemente para estudos de termoquímica dos átomos do grupo principal[2]. A expressão para energia ccCA, $E_0(\text{ccCA-CBS})$, incluindo a energia de ponto zero [$\Delta E(\text{ZPE})$] e determinada pelas frequências vibracionais harmônicas M06-2X/cc-pVTZ, é definida como:

$$E_0(\text{ccCA-CBS}) = E[\text{MP2/aug-cc-pV}\infty\text{Z}] + \Delta E(\text{CC}) + \Delta E(\text{CV}) + \Delta E(\text{DK}) + \Delta E(\text{ZPE})$$

A energia MP2 é obtida através da extrapolação ao limite do conjunto de base complete (CBS):

$$E(\text{MP2}) = E_{\text{CBS}} + B \exp[-(x-1)] + C \exp[-(x-1)^2]$$

onde $x = 2, 3$ e 4 vem das energias MP2 a aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, respectivamente. A correção $\Delta E(\text{CC})$ é expressa por:

$$\Delta E(\text{CC}) = E[\text{CCSD(T)/cc-pVTZ}] - E[\text{MP2/cc-pVTZ}]$$

As correções relativísticas são obtidas através da funções de onda *frozen-core* MP2 usando cc-pVTZ-DK:

$$\Delta E(\text{DK}) = E[\text{MP2/cc-pVTZ-DK}] - E[\text{MP2/cc-pVTZ}]$$

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A correção final dos efeitos de caroço-valência, $\Delta E(\text{CV})$, é calculada por:

$$\Delta E(\text{CV}) = E[\text{MP2(full)/aug-cc-pCVTZ}] - E[\text{MP2/aug-cc-pVTZ}]$$

Recentemente foi descoberta uma nova molécula interestelar, o ácido tiociânico HSCN[3]. O centro de protonação do ânion correspondente a esta molécula pode ser tanto no átomo de enxofre quanto no átomo de nitrogênio. Desenhos de estruturas de Lewis correspondentes a este ânion conferem importância a SCN e SCN⁻. No entanto maior relevância é dada a última espécie se levarmos em conta, dentro do modelo de carga formal, os valores das eletronegatividades. Os valores calculados das entalpias de reação ($-\Delta_r H$ (298,15K) = AP) para ambos processos foram 1368,45 e 1260,23 kJ . mol⁻¹, respectivamente. Já valor experimental para a reação de protonação do ânion SCN é de 1361.1 ± 4.6 kJ . mol⁻¹[4]. Todos os cálculos foram feitos utilizando-se o programa Gamess2010.

Conclusões

Resultados de cálculos teóricos usando o modelo composto ccCA para sistemas isômeros do ácido tiociânico apontam maior afinidade por próton do ânion [SCN]⁻ quando a protonação acontece no átomo de enxofre diferentemente ao proposto pelas estruturas de Lewis, cuja estrutura mais relevante teria a carga formal sobre o centro mais eletronegativo (o átomo de N).

Agradecimentos

Gostaria de agradecer as facilidades computacionais do IQ/UNICAMP e ao apoio financeiro do CNPq e da FAPESP.

[1] Wilson, A. K. *et al. The Journal of Chemical Physics*, **2006**, *124*, 114104.

[2] Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; *Theoret. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215.

[3] Halfen, D. T. *et al.; Astrophysical J. Letters*, **2009**, *702*, L124.

[4] <http://webbook.nist.gov>