

Interpretação Física das Contribuições CCFDF, para Clorofluorometanos.

Arnaldo F. S. Filho* (PG)¹ e Roy Edward Bruns¹. arnfilho@iqm.unicamp.br

1) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154 13083-970, Campinas, SP, Brasil

Palavras Chave: CCFDF, QTAIM, Clorofluorometanos.

Introdução

Através da análise dos tensores do modelo Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo (CCFDF), informações sobre estruturas eletrônicas de diversos grupos de moléculas^{1,2,3} vêm sendo obtidas por nosso grupo. O objetivo do trabalho foi aplicar o modelo QTAIM/CCFDF em dois níveis - QCISD/cc-pVTZ e MP2/6-311++G(3d,3p) - procurando atribuir significado físico aos elementos dos tensores

Resultados e Discussão

O programa GAUSSIAN03 gerou as geometrias otimizadas e a matriz Hessiana. O MORPHY98 utilizou as geometrias otimizadas distorcidas para obter cargas e dipolos QTAIM. O PLACZEK, com as cargas e dipolos do MORPHY98 e a matriz Hessiana, gerou os tensores CCFDF.

O átomo de carbono sofre a maior variação em suas derivadas médias do momento dipolar. Os substituintes apresentam uma variação menor (em especial o átomo de flúor). A *Figura 1* mostra os valores das contribuições CCFDF para os átomos de flúor nos fluorometanos.

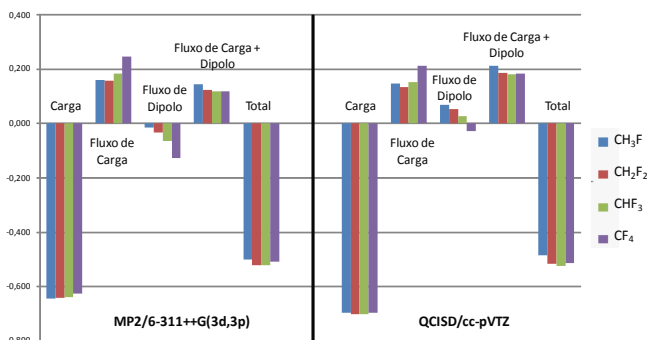


Figura 1. Contribuições CCFDF para os átomos de flúor, nos fluorometanos.

O flúor possui a carga constante e transferível. A soma dos fluxos de carga+dipolo também é constante. Sua estrutura eletrônica pouco se altera durante as vibrações. Os átomos de flúor não competem entre si por densidade eletrônica. O valor de P_c é próximo às cargas de fluxo zero, pois as contribuições dinâmicas têm pouco peso e são constantes. A contribuição de carga é sempre a maior. A *Figura 2* mostra o comportamento dos átomos de cloro, nos clorometanos.

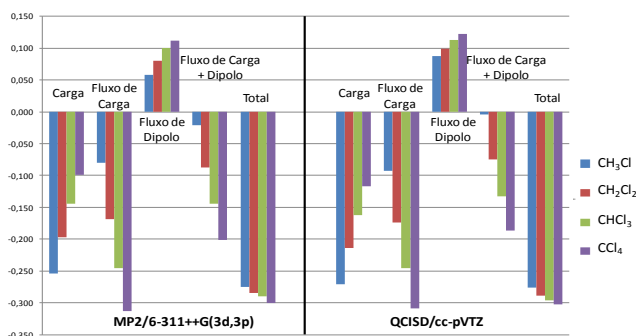


Figura 2. Contribuições CCFDF para os átomos de cloro, nos clorometanos.

Todas as contribuições são importantes para o cloro, enquanto no flúor a carga era sempre a maior. À medida que o número de átomos de cloro aumenta, as contribuições dinâmicas se tornam mais importantes. Existe uma saturação, em virtude de uma competição por elétrons, dos átomos de cloro. A carga do cloro não é transferível.

O comportamento do átomo de flúor nos clorofluorometanos é igual seu comportamento nos fluorometanos. Sua carga ainda é transferível e as contribuições dinâmicas são ainda menores.

Os clorometanos têm seu comportamento altamente perturbado pela presença de átomos de flúor no clorofluorometanos. A contribuição de carga é praticamente constante, e as contribuições dinâmicas são muito superiores à carga de fluxo zero para todas as moléculas

Conclusões

O átomo de flúor tem cargas atômicas transferíveis para todas as moléculas. O flúor parece não ter sua capacidade de drenar elétrons do átomo central saturada pela presença dos demais átomos terminais. O átomo de cloro tem sua carga efetiva determinada pelo número e identidade dos demais átomos ligados ao carbono.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP e IQM UNICAMP.

- Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2680.
- César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; Viçozo J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *Chemical Physics* **2005**, *317*, 35.
- Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4839.