

# Comportamento dinâmico e dissociação da molécula de diazometano em estados excitados vibracionais preparados.

\*João Guilherme S. Monteiro (IC)<sup>1</sup>, André Gustavo H. Barbosa (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense. Outeiro São João Batista, Niterói-RJ  
\*Guilhermez@hotmail.com

Palavras Chave: Diazometano, Dinâmica molecular, ligação química

## Introdução

O diazometano é um composto orgânico que apresenta alta reatividade, dissociando-se na presença de luz ou calor. Na literatura, sua estrutura eletrônica é descrita de diferentes maneiras. Seja através de uma superposição de híbridos de ressonância,<sup>1</sup> ou com nitrogênio hipervalente,<sup>2</sup> ou até mesmo como um birradical.<sup>3</sup>

Uma dificuldade na descrição de sua estrutura e propriedades é que cálculos DFT e cálculos monoconfiguracionais, mesmo incluindo correlação eletrônica (MP2, CCSD), dão resultados qualitativamente incorretos para suas propriedades estruturais.<sup>4</sup> Portanto, nesse trabalho todos os cálculos foram do tipo multiconfiguracional (MCSCF).

## Resultados e Discussão

O método MCSCF empregado equivale a uma função de onda GVB-RCI.<sup>5</sup> O espaço ativo usado foi de um orbital a mais no espaço "pi", o que dá mais liberdade para a função de onda, perfazendo um total de 16 elétrons em 17 orbitais.

Na tabela 1, encontram-se os modos harmônicos calculados no mesmo nível. Pode-se notar que o modelo descreve de forma qualitativamente correta a curvatura da superfície de potencial em torno do equilíbrio.

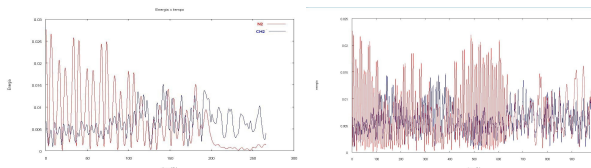
**Tabela 1.** Frequências harmônicas calculadas em nível MCSCF e experimentais<sup>6</sup> para o estado fundamental do diazometano

Vibração	Freq. Harmônica (em cm <sup>-1</sup> )	Experimental*
v1	396,21	399
v2	425,46	428
v3	584,87	557
v4	1162,36	1175
v5	1168,62	1099
v6	1491,48	1402
v7	2145,80	2088
v8	3156,68	3062
v9	3290,21	3140

A molécula de diazometano é dissociada por laser pulsado em femtossegundos (10<sup>-15</sup> s), na região do infravermelho.<sup>6</sup> Cálculos de dinâmica molecular direta,<sup>7</sup> com excitação no 4<sup>o</sup> e 5<sup>o</sup> harmônico do

estiramento NN ( $\nu_7$ ) foram realizados na tentativa de reproduzir tempo de dissociação observado experimentalmente por Windhorn *et al.*<sup>6</sup> No experimento, são aplicados pulsos de laser de femtossegundos na região de 2100 cm<sup>-1</sup> numa amostra gasosa a baixa pressão de diazometano.

Na figura 1 encontra-se a evolução da energia cinética nos dois fragmentos (N<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>) em função do tempo para os dois modos de excitação obtidos através dos cálculos *ab initio*. A dissociação do diazometano foi observada em torno de 217 femtossegundos com excitação do 5<sup>o</sup> harmônico. Pela figura, nota-se claramente a transferência de energia cinética do fragmento N<sub>2</sub> para o CH<sub>2</sub> e o subsequente uso desta energia para dissociar a molécula.



**Figura 1.** Energia cinética em função do tempo na excitação do 5<sup>o</sup> harmônico e do 4<sup>o</sup> harmônico, respectivamente. A curva em vermelho associa-se ao N<sub>2</sub> e em azul ao CH<sub>2</sub>.

## Conclusões

O modelo utilizado descreveu adequadamente a geometria e as frequências vibracionais do diazometano. Mais importante, o comportamento dinâmico da molécula foi razoavelmente reproduzido, havendo grande concordância com o mecanismo observado experimentalmente.<sup>6</sup>

## Agradecimentos

A Faperj e ao programa PIBIC-UFF-CNPq.

<sup>1</sup> Streitwieser, A. Jr.; Heathcock, C. H. *Introduction to Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed.; Macmillan Publishing Company: New York, 1985; p. 738

<sup>2</sup> Walsh, S. P.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5319.

<sup>3</sup> Cooper, D. L.; Gerratt, J.; Raimondi, M. e Wright, S. C. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 296.

<sup>4</sup> Papakondylis, A. e Mavridis, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1255

<sup>5</sup> Barbosa, A. G. H.; Barcelos, A. M. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *122*, 51

<sup>6</sup> Windhorn, L.; Yeston, J. S.; Witte, T.; Fub, W.; Motzkus, M.; Proch, D. E Kompa, K. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2.

<sup>7</sup> Gordon Research group Iowa State University. Disponível em <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/> (18/01/2011).