

Estudo teórico dos íons dimetil e dietil clorônio em fase gasosa.

Renata C. de Souto (IC)¹, Nilton Rosenbach Jr.(PQ)^{1,2}, Alex P. A. dos Santos (PG)¹, Diego P. Kling (IC)¹, Maria Beatriz dos Santos Mota (IC)¹ e Claudio J. A. Mota(PQ)¹ (cmota@iq.ufrj.br)

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química - Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO).

2 - Universidade Estadual da Zona Oeste - Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, 23070-200, Campo Grande, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Modelagem Molecular e Computacional (LMMC).

Palavras Chave: Íons halônio, Ilídeos, DFT.

Introdução

Íons halônios são espécies químicas que apresentam estrutura geral $R-X^+-R$, onde $X=F, Cl, Br$ e I . Apenas íons halônios com substituintes R capazes de deslocalizar a carga sobre o átomo de halogênio têm sido isolados e caracterizados. Íons halônios simples, como $(CH_3)_2X^+$ têm sido caracterizados espectroscopicamente apenas em meios superácidos. Em um estudo recente, nós determinamos a acidez intrínseca dessas espécies, utilizando métodos teóricos e reações em fase gasosa do íon dimetil-halônio isolado com piridina.¹ Mais recentemente, Reed e colaboradores foram capazes de preparar sais de íons clorônios simples, e caracterizá-los por difração de raio-x.²

Neste estudo, confrontamos os parâmetros geométricos determinados experimentalmente por Reed e seus colaboradores com os valores calculados em nosso grupo, tendo em vista a validação de uma metodologia teórica que permita caracterizar com acurácia as propriedades estruturais dessas espécies. Cálculos DFT foram realizados utilizando-se o funcional M062X e funções de base 6-31G(d,p) e aug-cc-pVTZ. As estruturas também foram determinadas com o método CCSD/6-31G(d,p).

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra as estruturas dos íons dimetil e dietil-clorônio determinadas com o método M06/aug-cc-pVTZ. É interessante destacar a posição relativa dos grupos etila na espécie dietil-clorônio. Assim como na estrutura determinada por Reed e colaboradores, esses grupos ocupam planos opostos.

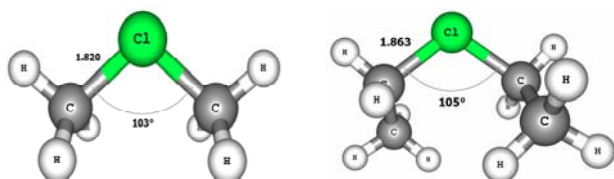


Figura 1. Estruturas dos íons dimetil (esquerda) e dietil-clorônio (direita).

Os parâmetros dos íons dimetil e dietil clorônio determinados por Reed e colaboradores e calculados neste estudo estão relacionados na tabela 1. Os resultados mostram que o funcional M062X, capaz de tratar correlação eletrônica de curto e médio alcance, apresenta resultados bem próximos aos do método CCSD, principalmente em se tratando de comprimento de ligação. Nesse caso, o efeito do tamanho da função de base é mais significativo. As diferenças em relação ao ângulo da ligação C-Cl-Cl são mais significativas, sendo que o método CCSD/6-31G(d,p) apresenta o melhor resultado. Os valores do comprimento da ligação Cl-C e do ângulo Cl-C-Cl são, respectivamente, mais e menos destoantes para o íon dietil-clorônio.

Tabela 1. Parâmetros geométricos dos íons dimetil e dietil-clorônio (distâncias em Å e ângulos em °)

Método	CH ₃ Cl ⁺ CH ₃		CH ₃ CH ₂ Cl ⁺ CH ₂ CH ₃	
	C-Cl	C-Cl-C	C-Cl	C-Cl-C
Experimental	1.810	101.53	1.840	105.80
M062X*	1.830	103.28	1.874	105.29
M062X**	1.820	103.13	1.863	105.26
CCSD**	1.818	102.79	1.861	105.38

* 6-31G(d,p) e ** aug-cc-pVTZ

Conclusões

As estruturas dos íons dimetil e dietil-clorônio foram determinadas em dois níveis de cálculo: M062X, utilizando-se as funções de base 6-31G(d,p) e aug-cc-pVTZ, e CCSD/6-31G(d,p). Ambos os métodos são capazes de descrever com bastante acurácia os parâmetros geométricos dos íons halônios. Os resultados mostram ainda que os parâmetros geométricos das estruturas calculadas são mais sensíveis ao tamanho da base do que ao método utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, ANP e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Noronha, L. A.; Judson, T. J. L.; Dias, J. F.; Santos, L. S.; Eberlin, M. N.; Mota, C. J. A. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71 (7), 2625–2629.

² Stoyanov, E. S.; Stoyanova, I. V.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (12), 4062–4063.