

Estudo das intensidades fundamentais do espectro infravermelho dos clorofluoroetilenos.

Arnaldo F. S. Filho (PG)^{1*}, Wagner E. Richter (PG)¹ e Roy Edward Bruns. (PQ)¹

*e-mail: arnfilho@iqm.unicamp.br

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

Palavras Chave: Clorofluoretilenos, espectroscopia infravermelho.

Introdução

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido uma ferramenta que há muito tempo é empregada, por químicos e físicos, no estudo da estrutura eletrônica de moléculas. No entanto, cabe ao pesquisador buscar modelos simples para interpretar e prever intensidades em fase gasosa de bandas fundamentais, com o objetivo de entender bem as estruturas eletrônicas moleculares.

O objetivo do trabalho foi calcular as intensidades fundamentais no infravermelho no nível QCISD para os clorofluoroetilenos, agora com novas funções de base, uma vez que essas moléculas já haviam sido abordadas em outro estudo, no qual algumas bandas foram mal representadas.¹

Resultados e Discussão

O programa GAUSSIAN03 gerou as geometrias otimizadas e as intensidades fundamentais do espectro infravermelho para todas as moléculas estudadas, no estado gasoso.

Os cálculos teóricos foram realizados através das funções de onda selecionadas: 6-31G(2d,2p) para moléculas fluoradas, com exceção do trans-C₂H₂F₂, a qual a base utilizada foi 6-31G(3d,3p), a mesma das moléculas cloradas.

Na Figura 1,, pode-se observar um acordo excelente entre as intensidades experimentais e as teóricas.

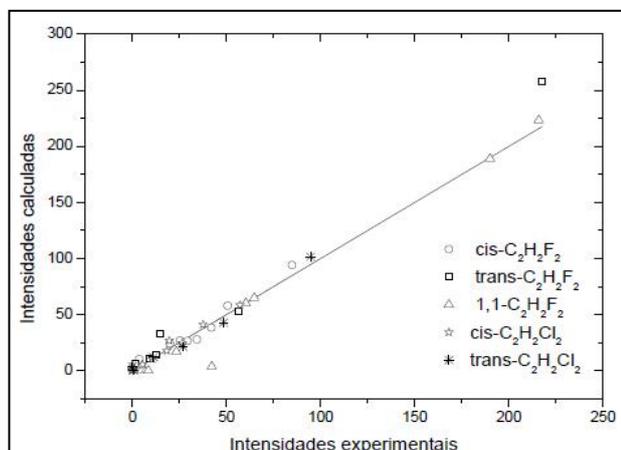


Figura 1. Comparação entre as intensidades teóricas e experimentais.

O erro rms encontrado entre as intensidades experimentais e as calculadas foi de 8,0 km/mol. Apesar do excelente acordo entre as intensidades, existem dois desvios maiores. O primeiro corresponde a uma banda do 1,1-C₂H₂F₂ com intensidade experimental no valor de 42 km/mol, a qual nosso grupo já obteve indícios de se tratar de uma medição errônea². O segundo se trata de uma banda do trans-C₂H₂F₂ com intensidade experimental no valor de 217 km/mol. Essa molécula na realidade teve suas intensidades calculadas com melhor exatidão pela base 6-31G(2d,2p). No entanto, os parâmetros CCFDF para a mesma não puderam ser obtidos, devido a uma falha na integração e localização dos pontos críticos, sendo a segunda melhor base, 6-31G(3d,3p), utilizada. As geometrias otimizadas obtidas para o trans-C₂H₂F₂, em ambas as funções de base foram semelhantes e próximas ao valor experimental.

Durante a seleção das funções de base que seriam utilizadas, foi possível notar que bases com polarização, mas sem funções difusas acrescidas, apresentaram o melhores resultados, e que, devido a maior polarizabilidade do átomo de cloro, os cloroetilenos são melhor representados por funções de base com um conjunto de funções de polarização a mais, quando comparados com os fluoroetilenos.

Conclusões

O valor das intensidades das bandas fundamentais no infravermelho dos clorofluoroetilenos foi bem representado pelos cálculos teóricos, com um valor de erro rms de 8,0 km/mol. Funções de base com maior polarização são necessárias para representar moléculas com átomos de cloro, quando comparadas com moléculas fluoradas.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e Fapesp.

¹Silva Jr., J.V., Faria, S.H.D.M., Haiduke, R.L.A. and Bruns, R.E. *J. Phys. Chem.*, **2007**, *111*, 515.

²Silva, A.F.; Soares, D.X.; Faria, S.H.D.M.; Bruns, R.E. *J. Mol. Struct.*, **2011**. Online.