

AFINIDADES PROTÔNICAS E ENERGIAS DAS CAMADAS INTERNAS DE MOLÉCULAS CONTENDO ÁTOMOS DE NITROGÊNIO

FIRMINO, Thiago Diamond Reis ¹; **OLIVEIRA**, Anselmo Elcana ²

Palavras-chave: ESCA, PA .

1. INTRODUÇÃO

No processo evolutivo da ciência, pesquisadores sempre propuseram interpretar sistemas complexos reduzindo-os a modelos mais simples. Para definição desses modelos, em geral, utiliza-se a técnica de redução de dados moleculares a parâmetros atômicos. Eletronegatividade, afinidade protônica (PA), cargas atômicas pontuais, tensores polares atômicos, energias da camada interna (CEBE) são exemplos em que esse procedimento é aplicado com sucesso. A afinidade protônica é uma propriedade química largamente estudada devido à importância de reações que fazem transferência do próton na química orgânica e bioquímica. Muitas dessas moléculas protonadas são intermediários de reações que direcionam a sequência final desse processo. Por exemplo, a reatividade de um composto pode ser entendida a partir do conhecimento da sua PA em fase gasosa. As energias das camadas internas (CEBE) são medidas pela espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (ESCA). Durante o processo de ionização molecular na qual um elétron é arrancado de um orbital interno, não ligante, ocorrem transições entre o estado eletrônico fundamental da molécula e os estados eletrônicos excitados do íon com um “ buraco ” na camada interna na qual ocorreu a ionização. As energias das camadas internas para N_{1s} e O_{1s}, foram relacionadas às afinidades protônicas dos compostos contendo átomos de nitrogênio e oxigênio para um grupo limitado de moléculas. Empiricamente mostrou-se que

$$\Delta(AP) \cong - \Delta E_{N,1s}, \quad (1)$$

com E_{N,1s} a energia do orbital 1s para o átomo de nitrogênio, tomando-se como base que rearranjos eletrônicos (relaxamentos) similares ocorrem na adição de um próton em um átomo numa molécula, ou na ionização de um elétron na camada eletrônica interna desse átomo.

2. METODOLOGIA

Foram utilizados os recursos computacionais disponíveis no próprio grupo de pesquisa do IQ-UFG, programas como GAUSSIAN 98 e GAMESS. Para moléculas cujos dados experimentais não são disponíveis, cálculos teóricos foram realizados, sendo as energias das camadas internas estimadas pelas energias de Koopmans após otimização das geometrias no nível MP2 com a base 6-311++G(3d,3p), e as afinidades protônicas calculadas com o método G2MP2, com o Gaussian 98.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base em valores experimentais das PA e CEBE do orbital 1s de 41 moléculas contendo átomos de nitrogênio, pode-se verificar que existem correlações entre esses parâmetros de várias moléculas de diferentes funções e com similaridades em suas estruturas (Figura 1).

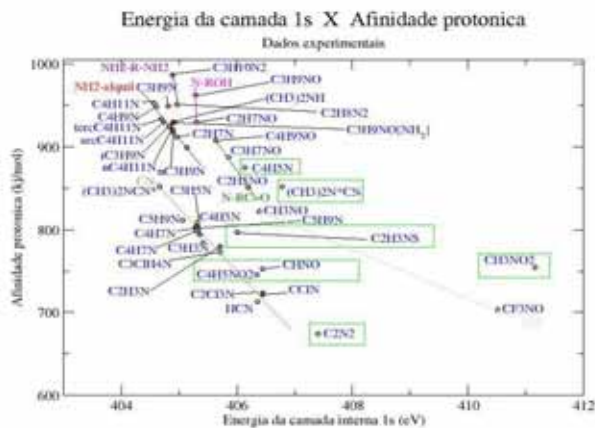


Figura 1: Gráfico das afinidades protônicas experimentais *versus* energias de ionização experimentais para camada 1s do átomo de nitrogênio de moléculas em fase gasosa. As cores representam grupos conforme: R-NH₂, NH₂-R-NH₂, N-ROH, R-CN, N-RC=O, R-NO, podendo R ser um grupo alquil ou aril.

Estimativas teóricas desses parâmetros foram feitas para aminas (R-NH₂) e nitrilas (R-CN), Tabela 1 e 2 respectivamente.

Tabela 1: APs e CEBE experimental e teórica do grupo R -NH₂.

Moléculas	AP ^(exp) / kJ mol ⁻¹	AP ^(G2) / kJ mol ⁻¹	E _{N,1s (exp)} / eV	E _{N,1s (Koop.)} / eV
CH ₃ NH ₂	899,0	895,020	405,14	422,829
CH ₃ CH ₂ NH ₂	912,0	907,450	404,96	422,715
CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	917,8	912,620	404,90	422,712
CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	921,5	916,180	404,88	422,748
(CH ₃) ₂ NH	929,5	925,940	404,92	422,877
(C ₂ H ₅) ₂ NH	952,4	947,501	404,58	422,741
(CH ₃) ₃ N	948,9	945,380	404,81	423,015
(CH ₃) ₂ CHNH ₂	923,8	917,530	404,74	422,705
(CH ₃) ₃ CNH ₂	934,1	927,870	404,69	422,690
i – C ₃ H ₇ NH ₂	929,7	924,660	404,82	422,729
C ₄ H ₉ N	948,3	946,150	404,60	422,771
CH ₃ O(CH ₂) ₂ NH ₂	928,6	897,960	404,88	422,878

Tabela 2 : APs e CEBE experimental e teórica do grupo R – CN.

Moléculas	AP ^(exp) / kJ mol ⁻¹	AP ^(G2) / kJ mol ⁻¹	E _{N,1s (exp)} / eV	E _{N,1s (Koop.)} / eV
CH ₃ CN	779,2	775,600	405,71	423,851
CH ₃ CH ₂ CN	794,1	788,060	405,36	423,770
CH ₃ (CH ₂) ₂ CN	803,6	794,470	405,30	423,731
CH ₃ (CH ₂) ₃ CN	802,4	797,510	405,28	423,710
ClCH ₂ CH ₂ CN	773,1	762,030	405,71	424,250
HCN	712,9	711,041	406,36	424,641
ClCN	722,1	733,014	406,45	424,820
(CH ₃) ₂ CHCN	803,6	797,810	405,29	423,710
(CH ₃) ₃ CCN	810,9	806,194	405,06	423,658
Cl ₃ CCN	723,2	723,510	406,44	425,218
(CH ₃) ₂ NCN ⁺	852,1	853,560	404,66	423,450
C ₃ H ₆ CN	808,2	802,742	405,31	423,732
CH ₂ CHCN	784,7	779,150	405,41	424,055

Os erros relativos entre as PAs experimental e teórica para as aminas e nitrilas (R- CN) foram de aproximadamente 0,46% (~ 4kJ mol⁻¹). Avaliando o método de cálculo utilizado, todas as PAs estão com resultados dentro do erro

experimental ($< 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). As estimativas teóricas para energia de ionização do orbital 1s do nitrogênio tanto para aminas como para nitrilas apresentaram um erro relativo de 4,6 % ($\sim 18 \text{ eV}$). As correlações empíricas entre PA e CEBE das aminas e nitrilas foram comprovadas teoricamente, Figura 2 e 3.

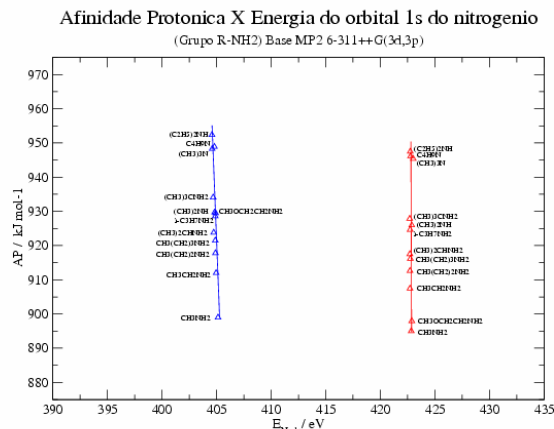


Figura 2: Afinidade Protônica versus Energia do orbital 1s do nitrogênio de para aminas em fase gasosa. Experimental e Teórica.

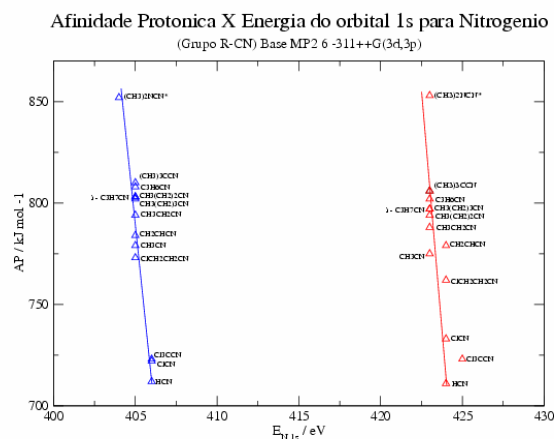


Figura 3: Afinidade Protônica versus Energia do orbital 1s do nitrogênio de para nitrilas em fase gasosa. Experimental e Teórica.

4. CONCLUSÃO

Afinidades Protônicas e Energias de Camadas apresentam deslocamentos químicos correlacionados com a série química de algumas substâncias. Essa correlação pode ser verificada tanto entre dados experimentais, quanto para suas estimativas teóricas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HUNTER, E.P.L., LIAS, S.G., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998** Vol. 27, nº 3.
JOLLY, W.L., BOMBEN, K.D., EYERMANN, C.J. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1984**.

¹ Bolsista de iniciação científica. Instituto de Química – LQTC - Laboratório de Química Teórica e Computacional, tdrf@quimica.grad.ufg.br

² Orientador e Pesquisador / Instituto de Química / UFG, elcana@quimica.ufg.br