
Título em Português: Análise do efeito de substituintes sobre o caráter covalente e a energia das ligações C-H do metano
Título em Inglês: Substituent effect analysis over covalent character and energy of C-H bonds
Área de Pesquisa: Físico-Química
Palavras Chave: Caráter covalente - Metanos substituídos - Análise IQA
Ag. Financiadora do Projeto: FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
Projeto: Iniciação Científica
Unidade de Apresentação: Instituto de Química de São Carlos
Departamento:

Autor:

Nome: Gabriel Kossaka Macedo Instituição: Universidade de São Paulo

Orientador:

Nome: Roberto Luiz Andrade Haiduke Instituição: Universidade de São Paulo

Resumo do Trabalho em português:



ANÁLISE DO EFEITO DE SUBSTITUINTES SOBRE O CARÁTER COVALENTE E A ENERGIA DAS LIGAÇÕES C-H DO METANO

Gabriel Kossaka Macedo, Roberto Luiz Andrade Haiduke

Instituto de Química de São Carlos– Universidade de São Paulo

kossaka.iqsc@usp.br; haiduke@iqsc.usp.br

Objetivos

O efeito causado por diferentes substituintes (-H, -F, -Cl, -Br, -Li, -Na, -Mg, =O, -O-CH₃, -CH₃, -NH₂, -NO₂, -OH, -SH, =Ca e =S) sobre o caráter covalente/iônico das ligações C-H em moléculas derivadas de metano foi investigado neste trabalho. Além disso, a variação nas contribuições intra- e interatômicas para a energia dessas ligações também foi avaliada.

Métodos e Procedimentos

O pacote Gaussian 09 foi utilizado para realizar os cálculos da estrutura eletrônica. As propriedades atômicas foram determinadas usando o formalismo da Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) [1], enquanto que a análise de Interacting Quantum Atoms (IQA) foi usada na partição das energias de ligação. Assim, a análise da densidade eletrônica foi realizada com o programa AIMAll para obtenção dos parâmetros QTAIM e IQA.

Resultados

Nossos primeiros cálculos reproduziram uma tendência já notada para o efeito indutivo do flúor e cloro como substituintes [2]. Estes substituintes mais eletronegativos assumem cargas negativas quando ligados ao carbono e, por meio de um efeito de polarização sobre a nuvem eletrônica restante de carbono, levam a um aumento no caráter covalente das ligações C-H restantes (caracterizado pela densidade eletrônica e seu Laplaciano no Bond Critical Point, BCP). No entanto, este estudo mostrou que este mesmo padrão também é observado para substituintes tais como bromo e metoxil. Por outro lado, também provamos que substituintes menos eletronegativos como os metais alcalinos resultam na tendência inversa,

ou seja, eles assumem cargas positivas ligadas ao carbono e levam a uma diminuição do caráter covalente das ligações C-H restantes.

A carga do carbono normalmente se torna mais positiva com mais substituintes eletronegativos, exceto pelo bromo. No entanto, a carga do carbono é negativa com substituintes tais como lítio e sódio. A carga do hidrogênio restante é menos afetada pela substituição, variando de -0,09 a 0,11 e. Além disso, enquanto os substituintes como halogênios e metoxil aumentam a contribuição covalente para a energia de estabilização da ligação R₃C-H por unidade de carga eletrônica atribuída ao hidrogênio (R é um substituinte genérico), os metais alcalinos resultam no padrão oposto.

Conclusões

Estes resultados suportam a hipótese de polarização proposta para explicar como o efeito indutivo muda a densidade eletrônica em uma molécula orgânica [2], e apesar da contribuição covalente, a estabilização da ligação R₃-C pode aumentar ou diminuir durante a substituição de forma pouco clara, e a população eletrônica remanescente no hidrogênio é mais eficaz para estabilizar covalentemente a ligação C-H com substituintes mais eletronegativos, enquanto o inverso é visto com metais alcalinos.

Referências Bibliográficas

- [1] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [2] T.Q. Teodoro, R.L.A. Haiduke, *A theoretical analysis of atomic charge fluxes in chlorofluoromethanes and relationship with bonding character descriptors*, *RSC Advances*, 2014, **4**, 39853-39859.