

## Estudo do Efeito no Funcional de Densidade na Estrutura do BP-Benzeno.

Carina F. Pupim<sup>1</sup> (IC), Alejandro Lopez-Castillo<sup>1</sup> (PQ) e Nelson H. Morgon<sup>2\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – [morgon@iqm.unicamp.br](mailto:morgon@iqm.unicamp.br)

Palavras Chave: B3LYP, M06, TPSSh, MP2, BP-Benzeno.

### Introdução

A análise do paralelo entre compostos do grupo principal e compostos orgânicos pode ser bastante instrutiva. Um exemplo importante ocorre entre o benzeno e a espécie isoeletrônica borazina ( $B_3N_3H_6$ ), conhecida como “benzeno inorgânico”. Apesar deste paralelo, a química destes dois compostos é muito diferente. Por exemplo, na borazina, a diferença na eletronegatividade entre o Boro (2,051) e o Nitrogênio (3,066) adiciona considerável polaridade às ligações B-N, o que torna a molécula muito mais susceptível a ataques por nucleófilos (no Boro) e eletrófilos (no Nitrogênio) do que no benzeno<sup>1</sup>. Cálculos teóricos usando diferentes metodologias demonstram que a borazina possui geometria com simetria  $D_{3h}$ . Já o sistema análogo BP-Benzeno, onde os Nitrogênios da borazina são substituídos por átomos de Fósforo, as estruturas são altamente dependentes nível de teoria empregado, como será apresentado neste trabalho.

### Resultados e Discussão

As geometrias moleculares do composto  $B_3P_3H_6$  foram obtidas usando diferentes metodologias computacionais, MP2 e DFT. Nesse último caso, considerou-se os funcionais híbridos GGA (B3LYP) e meta-GGA (TPSSh e M06). Utilizou-se em todos os cálculos conjuntos de funções de base 6-31G(2d,p). Nas geometrias de equilíbrio fez-se análises das frequências vibracionais harmônicas. Todos os cálculos foram feitos com o programa GAMESS<sup>2</sup>. Na Tabela 1 estão os resultados das diferenças entre as energias eletrônicas totais das estruturas moleculares de simetria  $C_1$  e  $D_{3h}$ , bem como o número de frequências vibracionais harmônicas *imaginárias*, para  $B_3P_3H_6$  usando diferentes métodos. As distâncias médias obtidas nos cálculos teóricos foram, para as ligações B-H e P-H, 1,19Å e 1,40Å, respectivamente. Da Tabela 1, observa-se que a forma planar ( $D_{3h}$ ) é mínimo para os métodos MP2 e TPSSh. No entanto, para os outros funcionais obteve-se uma forma distorcida ( $C_1$ ) de maior estabilidade.

**Tabela 1:** Propriedades eletrônicas para a estrutura  $B_3P_3H_6$ .

Método	E[ $C_1$ ] – E[ $D_{3h}$ ] / (kJ/mol)	Nº de Freq. Vibr. Harm. Imag.	
		$C_1$	$D_{3h}$
MP2	0	0	0
B3LYP	-2,20	0	1
M06	-8,62	0	3
TPSSh	0	0	0

### Conclusões

Os funcionais de troca-correlação (B3LYP e M06) comportam-se de maneira errônea na descrição da estrutura eletrônica da molécula BP-Benzeno. A distorção na estrutura faz com que o sistema perca a conjugação eletrônica, o que a princípio levaria a um aumento na instabilidade do sistema, o que não é observado. Isto demonstra que o uso da TFD deve ser feito com relativa cautela, mesmo entre os funcionais de mesma classe, como no caso de TPSSh e M06 (funcionais híbridos meta-GGA). Estudos envolvendo BP-Coroneno estão em andamento, onde tem-se observado uma distorção da estrutura molecular ainda mais significativa.

### Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer as facilidades computacionais do GridUNESP e do IQ/UNICAMP e o apoio financeiro do CNPq e da FAPESP.

<sup>1</sup>Gary L. Miessler & Donald A. Tarr “*Inorganic Chemistry*”, 4th ed. - Upper Saddle River, NJ : Pearson Prentice Hall.

<sup>2</sup><http://www.msg.ameslab.gov/gameess>