

Um Estudo Quimiométrico de Parâmetros Moleculares de Complexos de Hidrogênio $C_2H_4O \cdots HX$ e $C_2H_5N \cdots HX$ ($X = F, CN, NC$ e CCH).

Boaz G. Oliveira^{*1}(PQ), Regiane C.M.U. Araújo¹(PQ), Antônio B. Carvalho¹(PQ), Mozart N. Ramos²(PQ)

* E-mail: boazgaldino@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300, João Pessoa – PB.

²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901, Recife – PE.

Palavras Chave: MP2, B3LYP, complexos de hidrogênio, técnicas quimiométricas.

Introdução

Em química quântica, a escolha por um conjunto de base ideal é muitas vezes vinculada a um conhecimento químico preliminar. Quando a intuição é apropriada, paradigmas podem ser desmistificados e novas informações são conhecidas, embora muitas vezes quando essa percepção não é atingida o sucesso do estudo teórico nem sempre é obtido. Isso pode ser relacionado ao método utilizado no cálculo da estrutura eletrônica, pois nestas condições os efeitos da correlação eletrônica devem ser considerados. Para complexos de hidrogênio tipo $C_2H_4O \cdots HX$ e $C_2H_5N \cdots HX$ com $X = F, CN, NC$ ou CCH , temos que a reatividade destes sistemas já foi bem descrita em termos de parâmetros moleculares utilizando os métodos MP2 e DFT, mas nunca se estabeleceu qual destes é o mais eficiente, viável e adequado. Para isso, realizamos uma análise quimiométrica utilizando a técnica de Planejamento Fatorial de Dois Níveis (PFDN) ²⁴ para verificar tendências sistemáticas nas distâncias das ligações de hidrogênio ($Y \cdots HX$) com $Y=O$ ($C_2H_4O \cdots HX$) ou N ($C_2H_5N \cdots HX$) em função da utilização do conjunto de base 6-31*i*Gk com $i = T\xi$, $j = (++)$ e $k = (d,p)$, e dos métodos MP2 e B3LYP.

Resultados e Discussão

Os efeitos mais importantes da análise PFDN para os complexos $C_2H_4O \cdots HX$ e $C_2H_5N \cdots HX$ são descritos pelas equações abaixo e podem ser visualizados na Figura 1:

$$R_{(Y \cdots HX)}^{EST} = \bar{R}_{X(Y \cdots HX)} - 0,0095 \Delta(+ +) + 0,0050 \Delta(T\xi)-(+) + \\ + 0,0200 \Delta(d, p) + 0,0080 \Delta[(+) -(d, p)] - 0,0100 \Delta(B3LYP) \\ + 0,0055 \Delta[(B3LYP)-(+) +] + 0,0120 \Delta[(B3LYP)-(d, p)] \\ - 0,0078 \Delta[(B3LYP)-(+) -(d, p)]$$

$$R_{(Y \cdots HX)}^{EST} = \bar{R}_{X(Y \cdots HX)} - 0,0055 \Delta(T\xi) - 0,010 \Delta(+) + \\ + 0,0079 \Delta[(T\xi)-(+) +] + 0,0465 \Delta(d, p) - 0,0131 \Delta(B3LYP) \\ + 0,0125 \Delta[(B3LYP)-(d, p)]$$

Estes dois modelos mostram que funções de polarização (d,p) e o método B3LYP são os efeitos mais relevantes, aumentando $R_{(Y \cdots HX)}$ em 0,020 Å e 0,0465 Å para as funções de polarização (d,p) e, - 0,0100 Å e -0,0131 Å para B3LYP. Entretanto, os efeitos de interação [(B3LYP)-(d,p)] também são importantes para o modelo quimiométrico, aumentando $R_{(Y \cdots HX)}$ em 0,0120 Å e 0,0125 Å.¹

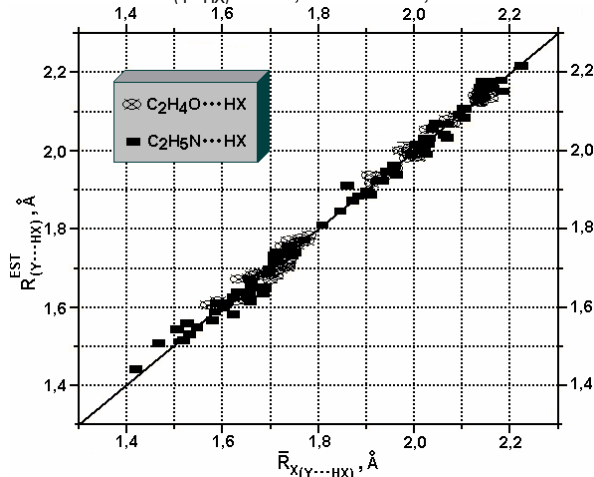


Figura 1. Valores estimados *versus* os valores teóricos médios das distâncias das ligações de hidrogênio dos complexos de hidrogênio $C_2H_4O \cdots HX$ e $C_2H_5N \cdots HX$.

Conclusões

Os resultados obtidos a partir da análise quimiométrica para as distâncias das ligações de hidrogênio ($Y \cdots HX$) mostram que a técnica PFDN fornece resultados e modelos confiáveis na racionalização das modificações no tipo de cálculo e nos conjuntos de base utilizados. Foi demonstrado que os valores das distâncias das ligações são afetados principalmente pelo método B3LYP e pelas funções de polarização (d,p).

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FACEPE.

¹ Oliveira, B.G.; Araújo, R.C.M.U.; Carvalho, A.B.; Ramos, M.N.; *J. Mol. Model.* doi: 10.1007/s00894-008-0422-9.