

As ligações de hidrogênio do cátion ciclopropenílio e seus derivados fluorados

Patrícia Aparecida de Almeida (IC), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)*. *segalemb@usp.br

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo - SP

Palavras Chave: Cátion ciclopropenílio.

Introdução

O cátion ciclopropenílio é o composto aromático mais simples, além de apresentar aromaticidade σ . Este composto é importante no estudo de chamas, de processos de combustão e na formação de fuligem. Também tem importância na astroquímica, uma vez que é considerado como um dos precursores de hidrocarbonetos de cadeia maior e outros complexos moleculares presentes no meio interestelar, atmosferas de planetas jovens e em cometas.^{1,2}

O cátion flúorciclopropenílio, no entanto, é pouco estudado teoricamente, assim como os outros derivados substituídos por flúor desse cátion. Uma de suas características principais é a de ser o único cátion mono substituído do ciclopropenílio que causa o aumento do comprimento de ligação C-C entre os carbonos vizinhos ao substituído.²

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram estudados o cátion ciclopropenílio, (1), e seus derivados fluorados mono-, (2), di-, (3) e trissubstituídos, (4), isolados e complexados com fluoreto de hidrogênio.

As otimizações da geometria da moléculas foram feitas usando-se o programa Gaussian 03, com os métodos B3LYP e MP2 e as funções de base 6-31+G(d,p). O método NBO foi calculado pelo programa Gaussian 98 interfaciado com NBO 5.0, e o Molekel 4.3 para a visualização dos orbitais. Os softwares AIM 2000 e AIMQB foram utilizados na análise topológica do composto.

As geometrias sofreram mudanças com a complexação e com as substituições. Neste último caso, com a substituição de um hidrogênio por um flúor houve o aumento do comprimento de ligação C-C entre os carbonos vizinhos ao substituído; com a substituição por dois átomos de flúor ocorreu a diminuição da ligação C-C entre os dois carbonos substituídos e com a substituição por três átomos de flúor, as ligações C-C voltaram a ter valores iguais, porém menores do que as presentes no cátion não substituído.

Para melhor compreensão das interações envolvidas foram feitos também estudos das energias de segunda ordem pelo método NBO, assim como a análise topológica da densidade eletrônica pelo método AIM. Através do gráfico molecular obtido pelo último método, constatar-se a

presença de curvaturas nas ligações químicas que constituem o anel aromático. Isso ocorreu devido ao fato de os ângulos de ligação serem menores dos ângulos normais dos híbridos sp^2 e que o fluoreto de hidrogênio não se complexa linearmente com a ligação C-H.

Com relação à análise das interações atrativas (NBO) foi possível notar que as interações de maior energia são aquelas do tipo $\pi(C_1-C_2) \rightarrow n\pi^*(C_3)$. Outra interação importante, no caso dos cátions complexados é a do tipo $n\sigma(F) \rightarrow \sigma^*(C-H)$.

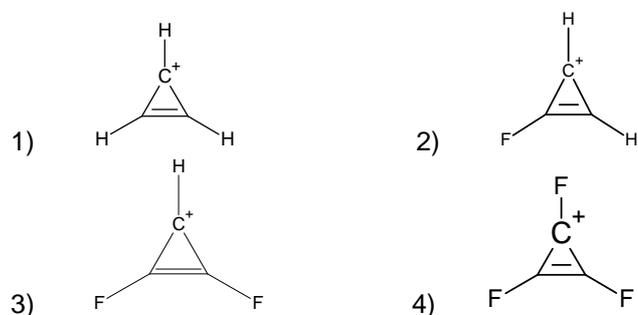


Figura 1. Cátions estudados

Conclusões

Com base nos resultados obtidos se conclui que as substituições e as complexações causam mudanças estruturais, assim como foi possível notar que a interação de maior energia no cátion ciclopropenílio e em seus derivados fluorados estudados é entre sua dupla ligação e par de elétrons antiligante presente; e a presença de aromaticidade no composto.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES/PROAP.

¹Mabrouki, R.; Ibrahim, Y.; Xie, E.; Meot-Ner, M.; El-Shall, M., J. Phys. Chem. A. **2006**, 110, 7334- 7344

² Galembeck, S. E.; Fausto, R. THEOCHEM, (1995), 332(1-2), 105-26.