

# A natureza da ligação química em dienos e polienos analisada através do efeito quanto-mecânico de interferência

Felipe Fantuzzi (IC)\*, Thiago M. Cardozo (PQ), Marco A. Chaer Nascimento (PQ).  
felipe.fantuzzi@gmail.com

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: *ligação química, energia de interferência.*

## Introdução

Compostos que apresentam ligações simples e duplas alternadas apresentam uma série de propriedades químicas particulares que até hoje é motivo de diversas especulações teóricas. Entretanto, a explicação mais difundida para a existência dessas características faz uso do conceito de deslocalização eletrônica, inapropriado para a descrição correta da ligação química em compostos conjugados.

As ligações químicas são a manifestação da natureza quanto-mecânica das densidades eletrônicas, cuja formulação leva ao aparecimento de termos de interferência na expressão total da densidade. O efeito de interferência é o principal fator para a formação da ligação química, sendo obtido apenas por funções de onda do tipo VB<sup>1</sup>.

Recentemente<sup>2</sup>, foi desenvolvido um método (GPF-EP) que permite a partição da energia total,  $E[\text{tot}]$ , em contribuições quase-clássicas e de interferência:

$$E[\text{tot}] = E[\text{ref}] + E[x] + E[I] + E[II] \quad (1)$$

onde  $E[\text{ref}]$  é a energia de referência,  $E[x]$  é a energia de troca e  $E[I]$  e  $E[II]$  são as energias de interferência de primeira e segunda ordem, respectivamente. Este método possui a vantagem de possibilitar a investigação das contribuições individuais de cada ligação química para a estabilidade da molécula.

O objetivo deste trabalho é analisar a ligação química em dienos e polienos utilizando o método GPF-EP e verificar quais termos da energia são responsáveis pela estabilização dos compostos conjugados frente a seus isômeros não-conjugados. Todos os cálculos foram feitos com o programa VB2000/GAMESS, utilizando funções de base do tipo cc-pVDZ. Os elétrons de carço foram tratados em nível RHF, enquanto os de valência em nível GVB-PP ou SC(GVB).

## Resultados e Discussão

Em todos os casos, verificou-se que o efeito de interferência promove uma redução da energia cinética na região da ligação, em comparação com a densidade quase-clássica, e um pequeno aumento da energia potencial. A transferibilidade

34<sup>ª</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

da energia de interferência para ligações quimicamente similares em moléculas diferentes também foi verificada, o que está de acordo com resultados anteriores<sup>3</sup>.

Também foi verificado que, em todos os casos, o efeito quanto-mecânico de interferência concentra a densidade eletrônica do espaço  $\pi$  entre os dois carbonos envolvidos diretamente nas ligações (C-C) $\pi$ . Para os isômeros conjugados, este efeito é acompanhado de redução significativa da densidade eletrônica no espaço  $\pi$  da ligação (C-C) $\sigma$  vizinha.

Em todos os casos, os resultados mostram que as contribuições quase-clássicas entre elétrons de pares distintos são os fatores que determinam a maior estabilidade termodinâmica dos compostos conjugados em relação aos respectivos compostos não-conjugados. Isso implica em que os efeitos responsáveis pelas características particulares desse tipo de composto conjugado têm sua origem na densidade quase-clássica e são, portanto, associados a efeitos quase-clássicos, ao invés de efeitos covalentes (deslocalização de orbitais  $\pi$ ).

## Conclusões

Do ponto de vista energético, o efeito quanto-mecânico de interferência promove redução da energia cinética na região da ligação e leve aumento da energia potencial. Há transferibilidade da energia de interferência em ligações quimicamente semelhantes em compostos distintos. Além disso, a interferência aumenta a densidade eletrônica do espaço  $\pi$  na região da ligação (C-C) $\pi$ : o oposto do esperado a partir da deslocalização eletrônica.

Do ponto de vista termodinâmico, verificou-se que efeitos quase-clássicos, e não de covalência, são os responsáveis pela maior estabilidade dos isômeros conjugados frente aos não-conjugados.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ e o CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Nascimento, M. A. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 245.

<sup>2</sup> Cardozo, T. M. & Nascimento, M. A. C. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 104102.

<sup>3</sup> Cardozo, T. M. et al. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 549.