

Ligaçāo de hidrogēnio do tipo π entre o Benzeno e as espéciess HF, H₃N, H₂O, HCN, CH₄ e C₂H₆: Um Estudo Quântico-Computacional.

Alain Charles M. Alves¹ (IC)*, José Alberto Maia Neto¹ (IC), Jéssica Nayara M. Silva¹ (IC), Jefferson José S. Silva¹ (PG), Regiane C. M. U. Araújo¹ (PQ).

¹Universidade Federal da Paraíba

*charleseq1@gmail.com

Palavras Chave: MP2, Ligação de hidrogēnio, Propriedades moleculares.

Introdução

O benzeno possui alta densidade eletrônica devido às ligações insaturadas e deslocalizadas em sua estrutura, sendo um receptor de próton eficiente frente à formação de ligações de hidrogêniao. Este trabalho trata do estudo teórico, em níveis MP2 e DFT, de complexos de hidrogêniao do tipo π entre o benzeno e as espéciess doadoras de próton HF, H₃N, H₂O, CH₄ e C₂H₆, simbolizadas no trabalho como espéciess HX. Na literatura especializada já é bem estabelecido que a formação de uma ligação de hidrogêniao intermolecular ocasiona mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das espéciess livres. Neste estudo são avaliados: (i) os valores da energia intermolecular considerando as correções do erro de superposição do conjunto de base (BSSE) e da energia vibracional do ponto zero (ZPVE); (ii) as principais mudanças nos comprimentos de ligação das espéciess envolvidas na formação da ligação de hidrogêniao; (iii) a mudança no modo de estiramento harmônico H-X e (iv) os novos modos vibracionais harmônicos. Os dois métodos empregados são MP2 e DFT, sendo este último com os funcionais híbridos B3LYP e PBE1PBE, ambos com o conjunto de base de Pople 6-31+G*. Os cálculos são realizados empregando os programas Gaussian 09 e GaussView 05, respectivamente.

Resultados e Discussão

Propriedades Estruturais. As simetrias encontradas para os complexos de hidrogêniao obtidos para as estruturas de mínimo global são: Benzeno-H₂O (C₂v), Benzeno-HCN (C₆v), Benzeno-HF (C₆v), Benzeno-NH₃ (C₃v), Benzeno-H₄C (C₃v) e Benzeno-H₆C₂ (C₃v). Os valores do incremento no comprimento da ligação H-X mostrou depender fortemente da capacidade doadora de próton de HX, para todos os níveis de cálculos empregados. Em geral, foi observada uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados para o comprimento da ligação HX. O maior incremento devido à formação da ligação de hidrogêniao foi obtido para o CH₄, seguido do HF e de valores menores para as demais espéciess HX. Os valores para o comprimento de ligação intermolecular

seguem a ordem: Benzeno-HF < Benzeno-HCN < Benzeno-H₂O << Benzeno-H₃N << Benzeno-H₄C <<< Benzeno-H₆C₂. Na Figura 1 são ilustradas as estruturas dos complexos de hidrogêniao tipo π entre benzeno-H₂O (C₂v) e benzeno-HCN (C₆v).

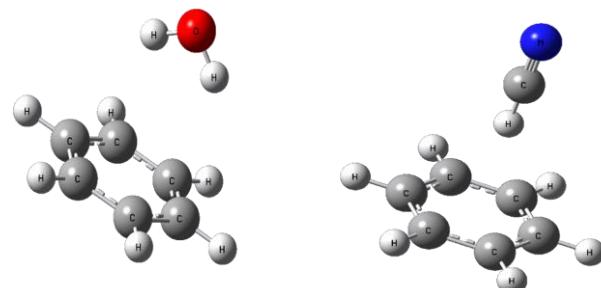


Figura 1. Ilustração das estruturas dos complexos de hidrogêniao benzeno-H₂O e benzeno-HCN.

Parâmetros Eletrônicos: Para todos os cálculos empregados, os valores da energia intermolecular seguem a tendência: benzeno-HF > benzeno-HCN > benzeno-H₄C > benzeno-H₂O > benzeno-H₃N > benzeno-H₆C₂. Alguns complexos de hidrogêniao apresentaram frequência imaginária.

Parâmetros Vibracionais: Os valores do modo de estiramento HX decaem para regiões de menores frequências no IV, refletindo o enfraquecimento da ligação H-X. Dentre os novos modos vibracionais podem ser destacados o modo de estiramento intermolecular, além dos modos de deformação *in plane* e *out of plane* para o HF, dentre outros.

Conclusões

Estudar complexos de hidrogêniao do tipo π , onde a espécie receptora de próton apresenta deslocalização eletrônica tem se mostrado uma tarefa árdua. Alguns complexos de hidrogêniao apresentaram frequência imaginária, fato que não é relatado em alguns artigos da literatura publicados por outros autores. Entretanto, este tipo de sistema segue as mesmas tendências de complexos π mais usuais como acetileno-HX, por exemplo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das Agências de Fomento à Pesquisa: CAPES e CNPq