

## Ligação de hidrogênio do tipo $\pi$ entre o Benzeno e as espécies HF, H<sub>3</sub>N, H<sub>2</sub>O, HCN, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: Um Estudo Quântico-Computacional.

Alain Charles M. Alves<sup>1</sup> (IC)\*, José Alberto Maia Neto<sup>1</sup> (IC), Jéssica Nayara M. Silva<sup>1</sup> (IC), Jefferson José S. Silva<sup>1</sup> (PG), Regiane C. M. U. Araújo<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Universidade Federal da Paraíba

\*charlese1@gmail.com

Palavras Chave: MP2, Ligação de hidrogênio, 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 hidrogênio. Este trabalho trata do estudo teórico, em níveis MP2 e DFT, de complexos de hidrogênio do tipo  $\pi$  entre o benzeno e as espécies doadoras de próton HF, H<sub>3</sub>N, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, simbolizadas no trabalho como espécies HX. Na literatura especializada já é bem estabelecido que a formação de uma ligação de hidrogênio intermolecular ocasiona mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais das espécies 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 espécies envolvidas na formação da ligação de hidrogênio; (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 hidrogênio obtidos para as estruturas de mínimo global são: Benzeno-H<sub>2</sub>O (C<sub>2v</sub>), Benzeno-HCN (C<sub>6v</sub>), Benzeno-HF (C<sub>6v</sub>), Benzeno-NH<sub>3</sub> (C<sub>3v</sub>), Benzeno-H<sub>4</sub>C (C<sub>3v</sub>) e Benzeno-H<sub>6</sub>C<sub>2</sub> (C<sub>3v</sub>). 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 hidrogênio foi obtido para o CH<sub>4</sub>, seguido do HF e de valores menores para as demais espécies HX. Os valores para o comprimento de ligação intermolecular

seguem a ordem: Benzeno-HF < Benzeno-HCN < Benzeno-H<sub>2</sub>O << Benzeno-H<sub>3</sub>N << Benzeno-H<sub>4</sub>C <<<< Benzeno-H<sub>6</sub>C<sub>2</sub>. Na Figura 1 são ilustradas as estruturas dos complexos de hidrogênio tipo  $\pi$  entre benzeno-H<sub>2</sub>O (C<sub>2v</sub>) e benzeno-HCN (C<sub>6v</sub>).

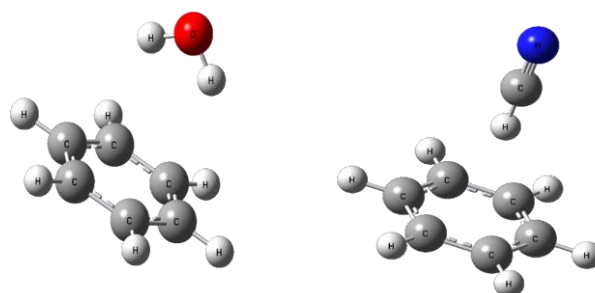


Figura 1. Ilustração das estruturas dos complexos de hidrogênio benzeno-H<sub>2</sub>O e benzeno-HCN.

Parâmetros Eletrônicos: Para todos os cálculos empregados, os valores da energia intermolecular seguem a tendência: benzeno-HF > benzeno-HCN > benzeno-H<sub>4</sub>C > benzeno-H<sub>2</sub>O > benzeno-H<sub>3</sub>N > benzeno-H<sub>6</sub>C<sub>2</sub>. Alguns complexos de hidrogênio 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 hidrogênio do tipo  $\pi$ , onde a espécie receptora de próton apresenta deslocalização eletrônica tem se mostrado uma tarefa árdua. Alguns complexos de hidrogênio 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  $\pi$  mais usuais como acetileno-HX, por exemplo.

### Agradecimentos

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