

# Obtenção teórica dos momentos de dipolo de moléculas do tipo HC<sub>n</sub>N e HC<sub>n-1</sub>NC (n = 1, 3, 5 e 7) em nível CCSD/cc-pVDZ e CCSD/cc-pVTZ.

Rafael M. Vichiatti<sup>1</sup> (PG)\* vichiatti\_rm@yahoo.com.br, Roberto L. A. Haiduke<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, S. P., Brasil.

Palavras Chave: métodos *ab initio*, funções de base, cianopoliinos, isocianopoliinos

## Introdução

Cianopoliinos e isocianopoliinos são duas séries de moléculas lineares que apresentam alternância de ligações triplas e simples entre átomos de carbono. São considerados entre si isômeros de cadeia, sendo que os cianopoliinos apresentam fórmula estrutural HC<sub>n</sub>N (n = 1, 3, 5,...) enquanto que os isocianopoliinos possuem a forma HC<sub>n-1</sub>NC. Com o intuito de obter os momentos de dipolo dos membros menores de cada uma dessas duas séries, utilizamos o método *ab initio* CCSD e duas funções de base diferentes, a cc-pVDZ e a cc-pVTZ. Por meio disso, é possível verificar se a utilização de uma base mais estendida que a outra pode apresentar resultados melhores quando os comparamos com aqueles obtidos de forma experimental.

## Resultados e Discussão

Os momentos de dipolo foram calculados em nível CCSD/cc-pVDZ e CCSD/cc-pVTZ somente para os cianopoliinos e isocianopoliinos que possuem n = 1, 3, 5 e 7. Na Tabela 1 estão dispostos os resultados obtidos por meio dos níveis escolhidos e também os valores experimentais de momentos de dipolo encontrados na literatura.

**Tabela 1.** Comparação dos momentos de dipolo, em Debye, experimentais de cianopoliinos e isocianopoliinos com os calculados em nível CCSD/cc-pVDZ e CCSD/cc-pVTZ.

molécula	CCSD/ cc-pVDZ	CCSD/ cc-pVTZ	experimental
HNC	2,83	2,99	2,99 <sup>1</sup>
HC <sub>3</sub> N	3,58	3,74	3,73 <sup>1</sup>
HC <sub>5</sub> N	4,13	4,32	4,33 <sup>2</sup>
HC <sub>7</sub> N	4,55	4,75	5,00 <sup>3</sup>
HNC	3,06	3,09	3,05 <sup>4</sup>
HC <sub>2</sub> NC	2,88	2,93	2,93 <sup>5</sup>
HC <sub>4</sub> NC	3,10	3,15	-
HC <sub>6</sub> NC	3,30	3,35	-

Nitidamente é possível verificar que, com o método CCSD, a utilização da base cc-pVTZ se aproxima mais dos valores experimentais quando ela é comparada com a base cc-pVDZ, que é menos estendida que a primeira. A única exceção

se dá para a molécula de HNC, onde o nível CCSD/cc-pVDZ é que apresenta resultado melhor. Fazendo uma análise de todos os valores calculados, o nível CCSD/cc-pVDZ apresenta um desvio médio de 4,17% em relação aos valores experimentais, enquanto que o nível CCSD/cc-pVTZ apresenta um desvio médio de apenas 1,14%. Ademais, os cianopoliinos apresentam um aumento sutil em seus valores de 0,16 a 0,20 Debye quando se passa da base menor para a maior e, no caso dos isocianopoliinos, a diferença é de somente 0,05 Debye, com exceção do HNC (0,03 Debye).

Todavia, mesmo tendo apresentado resultados bem melhores, o nível CCSD/cc-pVTZ demonstrou um elevado custo computacional, principalmente para as moléculas com n = 5 e 7. Devido a isso, é aconselhável que seja usado o nível CCSD/cc-pVDZ para cálculo dos momentos de dipolo de cianopoliinos e isocianopoliinos com n > 7, desde que o interesse esteja apenas na obtenção de estimativas desta propriedade, e não de valores precisos.

## Conclusões

Pelos resultados apresentados, podemos notar que o nível CCSD/cc-pVTZ apresenta valores mais próximos dos experimentais, com exceção do HNC, quando este é comparado com uma base menos estendida, como a cc-pVDZ. Porém, quando o interesse é apenas estimar os momentos de dipolo das moléculas com n > 7, é sugerido o uso do nível CCSD/cc-pVDZ, tendo em vista que o nível CCSD/cc-pVTZ já demonstra grande custo computacional para as moléculas com n = 5 e 7.

## Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, ao CNPq e à Fapesp pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, New Series, II/19c, **1992**, Springer-Verlag, Heidelberg.

<sup>2</sup> Liszt, H. S.; Pety, J.; Lucas, R. *A&A* **2008**, *486*, 493.

<sup>3</sup> Scemama, A. et al. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3828.

<sup>4</sup> Blackman, G. L. et al. *Nature* **1976**, *261*, 395.

<sup>5</sup> Rissi, E.; Rivelino, R.; Canuto, S. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *91*, 575.