

Estudo da Estrutura Eletrônica de Carbocátions Não-Clássicos: Uma Comparação entre CH_3^+ e CH_5^+ .

Késsia T. A. R. da Silva (IC)^{1*}, Sara F. de A. Morais (PG)¹, Davi A. C. Ferreira (PQ)¹, Heibbe C. B. de Oliveira (PQ)¹, Kleber C. Mundim (PQ)¹

*kessia.a.rodriques@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília-DF

Palavras Chave: Carbocátions Não-Clássicos, BS-QB3, QTAIM, NBO, Índices de Ligação.

Introdução

Os carbocátions de Olah são espécies altamente energéticas e reativas, normalmente resultantes da “protonação” de cadeias orgânicas, gerando átomos de carbono hipervalentes e positivamente carregados; por outro lado estas espécies podem ser estáveis o suficiente para que sua detecção e até mesmo isolamento sejam possíveis. Um dos casos mais fascinantes na química dos carbocátions é a espécie CH_5^+ , que apesar de pequena apresenta diversas propriedades anômalas em termos estruturais e eletrônicos que vem chamando a atenção nos últimos anos. Atualmente sua estrutura é tida como resultante da estabilização de um carbocátion do tipo CH_3^+ por uma molécula de hidrogênio, formando uma espécie de tetraedro distorcido, porém há muitas dúvidas acerca desta proposta¹. Numa tentativa de contribuir com o entendimento eletrônico-estrutural desse sistema, realizamos cálculos de estrutura eletrônica em nível CBS-QB3 a fim de se obter informações sobre geometria e estrutura eletrônica do sistema CH_5^+ .

Resultados e Discussão

Como esperado, o carbocátion CH_3^+ apresentou uma distribuição uniforme de densidade eletrônica sobre os pontos críticos de ligação C-H (Figura 1), e índices de ligação de Wiberg da ordem de 0.957, conduzindo a uma geometria de distribuição de átomos do tipo trigonal plana.

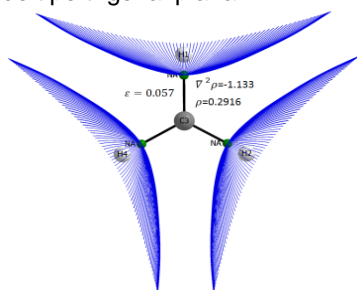


Figura 1. Superfícies interatômicas (gradiente de campos vetoriais-GCV) do CH_3^+ .

Por outro lado, a estrutura do CH_5^+ apresenta completa distorção, tanto em termos estruturais quanto em termos eletrônicos. Tal sistema

apresenta geometria pseudotetraédrica, com um próton intercalado entre as ligações C-H que definem o plano H1-C6-H2, revelando que o CH_5^+ apresenta características eletrônicas de um aduto formado pela provável “protonação” da ligação C-H. Estas observações foram confirmadas por análise NBO que apontaram uma deslocalização $\sigma_{\text{C6-H2}} \rightarrow \text{LP}^*_{\text{H4}}$ da ordem de 373.29 kcal.mol⁻¹, e índice de Wiberg H2-H4 de 0.202; isto revela que CH_5^+ é de fato um aduto [CH_4+H^+]. Dados QTAIM (Tabela 1) corroboram estas observações, indicando grandes deformações eletrônicas envolvendo os pontos críticos 1 e 2, relacionados com o próton H4 e a ligação C6-H2 respectivamente.

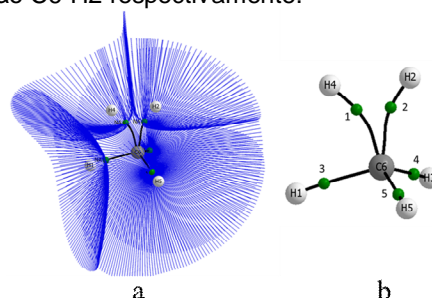


Figura 2. Superfícies interatômicas e BCP do CH_5^+ .

Tabela 1. Propriedades QTAIM do CH_5^+ : densidade eletrônica ρ , laplaciana de densidade $\nabla^2 \rho$ e elipticidade de ligação ϵ .

BCP	ρ	$\nabla^2 \rho$	ϵ
1	0.209	-0.413	1.766
2	0.215	-0.468	1.041
3	0.255	-0.823	0.029
4	0.279	-0.984	0.028
5	0.279	-0.982	0.029

Conclusões

As distorções eletrônico-estruturais do CH_5^+ são consequência da “protonação” de uma ligação C-H do metano.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UnB.

¹ Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Wade, K.; Molnar, A.; Williams, R. E., *Hypercarbon Chemistry*, Second Edition, 2011.